



**Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe**  
**Federal Institute for Geoscience and Natural Resources**  
**Hannover**

Seite

Schlußbericht Peru-Auftrieb SO147

## Abschlußbericht

### Peru-Auftrieb, SONNE-Fahrt SO147

(BMBF Forschungsvorhaben 03G 0147 A)

03.3079

**GEOMAR**  
- Bibliothek -  
Wischhofstr. 1-3  
D-24148 Kiel



## Final Report

### Peru-Auftrieb, SONNE-Cruise SO147

---

<b><u>Sachbearbeiter:</u></b>	H.R. Kudraß
<b><u>Auftraggeber:</u></b>	Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Bonn)
<b><u>Tagebuch Nr.:</u></b>	10031/03

---

Hannover, im Dezember 2002

<b>Inhaltsangabe:</b>	<b>Seite</b>
-----------------------	--------------

**Schlußbericht Peru-Auftrieb SO147**

<b>1. Aufgabenstellung</b>	<b>4</b>
<b>2. Aufgabenverteilung</b>	<b>5</b>
<b>3. Planung und Ablauf</b>	<b>6</b>
<b>4. Zusammenarbeit mit anderen Stellen</b>	<b>7</b>
<b>5. Ergebnisse</b>	<b>8</b>
<b>5.1. Bathymetrische Karte</b>	<b>8</b>
<b>5.2. Strukturgeologische Analyse</b>	<b>9</b>
<b>5.3. Anorganisch-geochemische Signaturen der peruanischen         Auftriebssedimente</b>	<b>11</b>
<b>5.4. Palaeozanographische Variationen</b>	<b>13</b>
<b>5.5. Schwefelbakterien der Auftriebssedimente</b>	<b>15</b>
<b>6. Publikationen</b>	<b>15</b>
<b>7. Bezug zu den Förderprojekten</b>	<b>18</b>
<b>8. Ausblick</b>	<b>18</b>

**Anlagen (A-K)**

**Anlagen:**

- A) L. Reinhardt, H.-R. Kudrass, A. Lückge, M. Wiedicke, J. Wunderlich & G. Wendt**  
High resolution echosounding off Peru: Late Quaternary depositional sequences and sedimentary structures off current-dominated shelf
- B) C. Kriete**  
Regionale Unterschiede der Phosphogenese in den Oberflächensedimenten vor Peru
- C) P. Böning, B. Schnetger & H.-J. Brumsack**  
Anorganisch-geochemische Signaturen peruanischer Auftriebssedimente und Porenwässer
- D) C. Kriete, A. Suckow & B. Harazim**  
Meteoric pore water in dated marine sediment cores off Callao, Peru
- E) Chr. Dullo, A. Wolf**  
ALPAKKA (zeitliche Variationen im Auftriebsgeschehen und El-Niño-Ereignisse vor Peru: Auswirkungen und Überlieferung kurzfristiger Klimaschwankungen)
- F) B. Rein & F. Sirocko**  
In-situ Reflexionsspektroskopie zur Rekonstruktion von Paläoklima und Paläozanographie am Beispiel El Niño
- G) B. Rein & F. Sirocko**  
In-situ reflectance spectroscopy – analysing techniques for high-resolution pigment logging in sediment cores
- H) L. Reinhardt & D. Rammlmair**  
New high-resolution-EDXRF-Scanner (GEOSCANNER): First results from pistoncore 106 KL
- I) I. Bormann, R. Littke, A. Lückge**  
Zusammensetzung und C-Isotopie von Kohlenwasserstoffgasen in oberflächennahen Sedimenten vor Peru
- J) J. Niggemann, J. Kallmeyer, G. Klockgether, C. Schubert & T. Ferdelman**  
Sediments in the Peruvian upwelling region: Organic matter composition and sulfate reduction rates
- K) E. Wieringa & D. Riechmann**  
Abundance of nitrate-storing sulfur bacteria (*Thioploca* spp., *Beggiatoa* spp.) along the coast of Peru and microsensor profiling

## 1. Aufgabenstellung

Das Projekt PERU-PHOS soll wesentliche Beiträge zu den Stoffflüssen im weltweit größten Auftriebsgebiet vor der peruanischen Küste liefern. Im Zentrum des Interesses stehen vor allem die Kreisläufe des Phosphats und des Kohlenstoffs. Beide Elemente werden bald nach ihrer Ablagerung durch frühdiagenetische Prozesse teilweise wieder freigesetzt und gelangen auf unterschiedlichen Wegen in das Meerwasser zurück. Hoch spezialisierte Schwefelbakterien spielen in diesem Kreislauf eine wesentliche Rolle. Die Variation dieser Prozesse und das Resultat dieser diagenetischen Prozesse in Form von degradierter organischer Substanz, Eisensulfiden und Phosphoriten vermengt mit terrigenem Detritus soll im Detail erfasst werden.

Der Schwerpunkt der gemeinsamen Untersuchungen zielt darauf ab, die bakteriell gesteuerten geochemischen Prozesse in der anoxischen/suboxischen Wasser/Sedimentgrenzschicht zu verstehen, den Abbau und die Veränderung der organischen Substanz zu untersuchen und die daraus resultierenden Flüsse von Methan, Schwefel und Phosphat unter in-situ Bedingungen und Langzeitexperimenten zu erfassen. Die Ergebnisse der einzelnen Teilprojekte ergänzen sich so, dass ein umfassendes Bild der Variabilität des Auftriebs vor Peru in Zeit und Raum erarbeitet werden kann.

Die Kenntnis der rezenten Auftriebsprozesse und deren Abbild im Sediment, erlauben es in einem zweiten Schritt, die zeitliche und räumliche Variabilität des Auftriebs seit dem letzten Hochglazial paläoklimatisch zu deuten. Dabei soll der multidisziplinäre Ansatz mit seismischen, sedimentologischen, geochemischen und mikropaläontologisch stratigraphischen Methoden dazu dienen, eine möglichst hoch aufgelöste Zeitreihe der Akkumulationsmuster, des terrigenen Eintrages, der Fixierung von  $C_{org}$ , Opal, Karbonat und Phosphat im Sediment zu erhalten, um letztlich zu rekonstruieren, wie der Auftrieb vor Peru auf global klimatische Veränderungen reagiert hat.

*Im Überblick ergeben sich drei wesentliche Ziele des Projektes :*

- Hochauflösende Entschlüsselung der Geschichte des Klimaphänomens „El Niño“ während des Holozäns und des Hochglazials.
- Bedingungen der Phosphoritentstehung und die Phosphoritverbreitung im Auftriebsgebiet vor Peru.
- Bedeutung der Schwefelbakterien (*Thioploca*, *Beggiatoa*) und ihre Rolle als Bindeglied zwischen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelkreislauf.



## 2. Aufgabenverteilung

Das Projekt Peru-Auftrieb besteht aus Teilprojekten mehrerer mariner Forschungsgruppen, die über vielfältige methodische Ansätze eng miteinander verbunden sind. Die an der Fahrt beteiligten Institutionen

- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)/Hannover,
- Geomar/Kiel,
- Institut für Geowissenschaften/Universität Mainz,
- Institut für Nachrichtentechnik und Informationstechnik/Universität Rostock,
- Institut für Chemie und Biologie des Meeres/Universität Oldenburg
- Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie Bremen
- Instituto Geologica, Minero y Metalurgico/Lima

haben eine weitgehende Aufgabenverteilung vereinbart, die aber auch den gegenseitigen Austausch von Daten und Fortschritten während der zweijährigen Bearbeitungsphase beinhaltet.

Die BGR hat die Koordinierung des Gesamtprojektes übernommen, ebenso die Kompilierung der bathymetrischen Daten, die Auswertung der hochauflösenden seismischen Profile sowie die organische und anorganische Analyse der Sedimente. Die anorganische Analyse der Porenwässer und der Feststoffe wurde in enger Absprache mit dem Institut für Chemie und Biologie des Meeres/Universität Oldenburg durchgeführt. Das Institut für Nachrichtentechnik und Informationstechnik/Universität Rostock nutzte seine zwei zusätzlich an Bord installierten Sedimentecholote für die strukturgeologische Aufnahme und entwickelte im Anschluß an die Expedition ein Auswertungsprogramm zur Unterstützung der seismischen Interpretation, die an den BGR durchgeführt wurde. Geomar/Kiel und das Institut für Geowissenschaften/Universität Mainz haben in einem gemeinsamen Teilprojekt „ALPAKKA“ die spätglaziale und holozäne Klimavariabilität des peruanischen Auftriebsgebietes analysiert. Resultate der geochemischen Analysen und Altersbestimmungen wurden zwischen den Teilprojekten ausgetauscht, ebenso die Ergebnisse der Strukturanalyse der Sedimente nach seismischen Verfahren und der Radiographie. Das Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie/Bremen hat die bakterielle Besiedlung und ihre Auswirkungen auf den Chemismus der Porenwässer untersucht.

Die Öffentlichkeitsarbeit hat die BGR übernommen. Die Arbeiten fanden auch Resonanz in der Presse. Am 15. Juni 2000 erschien ein Artikel in der Neuen Presse/Hannover. Auf der Hausseite der BGR wurde ein täglicher Bericht von der SONNE häufig aufgerufen. Aus dem zweitägigen Besuch eines SPIEGEL Teams auf der SONNE ist ein attraktiver Beitrag für die 33. Ausgabe des SPIEGELS im Rahmen des Sonderthemas „Das Meer im 21. Jahrhundert“ erschienen.

### **3. Planung und Ablauf**

Die Fahrt begann am 29. Mai 2000 im Hafen von Valparaiso/Chile, wo SONNE nach der Werftüberholung aufgerüstet wurde. Nach einer sechstägigen Überfahrt mit teilweiser bathymetrischer Vermessung des nördlichen Chile-Tiefsee-Grabens konnten in Callao/Peru die peruanischen Gastwissenschaftler von INGEMMET/Lima an Bord kommen. Die Beprobungskampagne begann am 5. Juni 2000 und endete am 3. Juli 2000 in Callao.

*Folgende Geräte wurden eingesetzt:*

- Bathymetrisches Vermessungssystem HYDROSWEEP
- zwei hochauflösende Sedimentecholotsysteme SEL-96 und SES-2000DS
- seilgeführte Kernnahme-Geräte (Kolbenlot, Kastenlot)
- Oberflächenbeprobung mit Multicorer, Kastengreifer, Dredge
- Video-kontrollierter Hydraulikgreifer,
- Fernseh/Foto-Schlitten
- Multisonde (Leitfähigkeit, Temperatur, Dichte) und Wasserschöpfer

#### **Planung und Ablauf**

Oktober 1998	erster Programmvorschlag eingereicht
August 1999	Antrag positiv bewertet und in die Fahrtplanung aufgenommen
Oktober 1999	Beantragung der Mittel
März 2000	Bewilligung der Mittel
April 2000	Genehmigung der Forschungsarbeiten durch Regierung Peru

29. Mai 2000 bis SONNE-Fahrt SO147 von Valparaiso/Chile nach Callao/Peru  
03. Juli 2000

Dezember 2000 Fahrtbericht abgeschlossen

Mehrere Arbeitstreffen in Hannover und Kiel sorgten für den Austausch von Proben, Daten, Ergebnissen und die Definition der gemeinsamen Forschungsansätze.

14.-16. März 2001 3 Vorträge und 5 Poster im Status-Seminar „Meeresforschung mit FS-SONNE“ in Hannover

30. Juni 2002 Ende des Projektes

Dezember 2002 Abgabe dieses Abschlußberichtes

#### **4. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Bedingt durch die breite interdisziplinäre Zusammensetzung der Arbeitsgruppe und durch die weite regionale Streuung der beteiligten Institute sind vielfältige Zuarbeiten von Instituten geleistet worden, die nicht direkt an der Fahrt beteiligt waren. Insgesamt gesehen ergab sich aber nur ein geringer Bedarf für eine aufwendige Zuarbeit außerhalb der Arbeitsgruppen und ihrer Institutionen.

Es sind aber drei Kooperationen erwähnenswert. BGR und die Universität Rostock kooperierten bei der Revision der bathymetrischen Daten und der Kompilation der bathymetrischen Karte mit der Firma kk&w / Kiel. Die mit der peruanischen Marine avisierte Kooperation bei der bathymetrischen Karte konnte trotz intensiver Bemühungen nicht realisiert werden. Die erarbeiteten Karten wurden trotzdem der Marine vollständig übergeben. Spezielle analytische Verfahren am Institut für Allgemeine Botanik / Mainz unterstützten die Auswertung der spektroskopischen Vermessungen des Instituts für Geowissenschaften/ Mainz.

Altersbestimmungen (AMS  $^{14}\text{C}$ , konventionelle  $^{14}\text{C}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ) wurden am Leibniz-Institut für Angewandte Kernphysik/Kiel und im Isotopenlabor der GGA/Hannover in Kooperationsverfahren durchgeführt.

## 5. Ergebnisse

Die Expedition resultierte in einem außerordentlich reichen Daten- und Probensatz, dessen Auswertung mit diesem Bericht nicht abgeschlossen ist.

6000 km flachseismische Profile zur Strukturuntersuchung der oberflächennahen Sedimente und zur Verbesserung der bathymetrischen Karte wurden vermessen. Die Position der geologisch-geochemisch-mikrobiologischen Stationen wurde an Hand der hochauflösenden seismischen Profile bestimmt. Auf 143 Stationen wurden Sedimentproben mit dem Multicorer, dem Kolbenlot und dem Kastenlot gewonnen. Der längste Kolbenlotkern ist fast 19 m lang. Die Probenahme wurde durch sechs Photoschlittenprofile in verschiedenen Wassertiefen ergänzt. Alle gewonnen Kerne wurden an Bord mit dem Multi-Sensor-Core-Logger und spektralanalytisch vermessen. Fast 700 Proben von Porenwasser, vor allem aus den Multicorern, wurden in der Kühlkammer gepreßt und sofort mit dem Ionenchromatographen und dem Spektrophotometer analysiert. Große Phosphoritkrusten-Platten konnten mit dem hydraulischen Greifer aus einem flächendeckenden Hartgrund auf dem sedimentverhungerten Schelf vor Chimbote geborgen werden.

Bakterienmatten mit extrem großwüchsigen Bakterienarten wurden in unerwarteter Häufung und Ausdehnung in Tiefen von 80 m bis 200 m in der Sauerstoffminimumzone des Meerwassers angetroffen und konnten an der Oberfläche vieler Proben beobachtet und isoliert werden. Die mikrobiologischen Proben wurden teils konserviert und teils verschiedenen Experimenten unterworfen. Darüber hinaus wurden zwei Experimentiertürme geborgen, die vor 8 Jahren, bestückt mit zahlreichen Karbonatproben, im Auftriebsgebiet ausgesetzt worden waren. Das ausgesetzte Probenmaterial soll Aufschluss über fröhdiagenetische Veränderungen bei der Phosphoritbildung geben.

### 5.1 Bathymetrische Karte

Die während der Expedition mit dem HYDROSWEEP-Fächerlot vermessenen Profile (insgesamt 6000 Kilometer) und der vorhandene GEODAS/NOAA Datensatz wurden mit Hilfe des Programms GMT verschnitten. Unterstützt von weiteren küstennahen Angaben aus der Seekarte wurden detaillierte bathymetrische Karten des peruanischen Schelfs und oberen Kontinentalhanges von der Firma kk&w erstellt. Eine flächendeckende Fächerlotvermessung

konnte allerdings nur in einem kleinen Teilgebiet westlich von Huacho durchgeführt werden. Die Karten waren bereits Mitte 2000 verfügbar und wurden den beteiligten Arbeitsgruppen, dem Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) und der peruanischen Marine zur Verfügung gestellt.

Das Arbeitsgebiet besteht aus zwei sehr unterschiedlichen morphologischen Einheiten. Vor Chimbote erstreckt sich eine 100 km breite im Schnitt 150 m tiefe Schelfplattform, die bei etwa 180 m Wassertiefe abrupt zu dem steilen Kontinentalhang abbricht. Die Schelfplattform ist stark durch ein unruhiges Kleinrelief in 10 m-Maßstab gegliedert, zwischen den rauen Abschnitten sind fast ebene Flächen mit gelegentlichen Rippelmustern (mudwaves) eingeschaltet. Erst kurz vor der Küste, meist im Abstand von wenigen Kilometern, werden geringere Wassertiefen als 100 m erreicht. Die breite Schelfplattform endet mit einem SW-NE verlaufenden deutlichen Versatz bei  $10^{\circ}30'S$ .

Der größere Rest des südlich anschließenden Arbeitsgebietes besteht aus einem erheblich schmäleren Schelf mit einer Breite von 30 km, der bei 120 m Wassertiefe fast kontinuierlich in einen flach geneigten oberen Kontinentalhang übergeht.

Eine flächendeckende Vermessung war im Zentrum des Arbeitsgebietes vor Huacho am oberen Kontinentalhang notwendig, um den Verlauf von Kanälen in 300 – 600 m Wassertiefe zu erfassen. Sechs leicht mäandrierende Kanäle sind hier bis zu 50 m tief eingeschnitten. Die größeren hangnormal verlaufenden Kanäle sind durch bis zu 25 m hohe Uferwälle besonders hervorgehoben. Dagegen erscheinen kleinere Kanäle partiell verfüllt.

## **5.2 Strukturgeologische Analyse**

Der Aufbau der obersten Sedimentdecke wurde mit Hilfe von 226 flachseismischen Profilen mit einer Gesamtlänge von 6000 km erfasst. Die vertikal hochauflösende Vermessung wurde mit den beiden Sedimentecholoten SES2000DS/SEL96 der Universität Rostock durchgeführt. Das parametrische Sedimentecholot SES 2000DS wurde auf der Expedition zum ersten Mal im Tiefwasser getestet und hat nach einigen Modifikationen gute Ergebnisse erzielt. Generell wurde aber wegen der höheren Eindringung das SEL96 verwendet.

Nach der Strukturanalyse ist der Schelf und der obere Kontinentalhang vor Chimbote prinzipiell von dem Rest des Arbeitsgebietes unterschieden. Die fast 100 km breite und flache Schelfplattform besteht aus verfalteten, gekappten, vermutlich tertiären terrigenen Flachwassersedimenten mit Sand-Ton-Wechselagerungen. Eine cm- bis dm-dicke polymikte Phosphoritkruste mit vielen Walknochen, großen Haifischzähnen, gut gerundeten Geröllen und Glaukonitsand überdeckt die Diskordanzfläche über dem „Basement“ auf dem äußeren Schelf.

Die starke Unterströmung hat weite Bereiche der Chimbote-Schelf-Plattform erosiv überprägt. Von aufgearbeitetem älterem Material blieben als Reliktsedimente ausgedehnte Sandfelder zurück. Auch die Sedimentverteilung der weit weniger morphologisch exponierten südlich anschließenden schmalen Schelfabschnitte und des zugehörigen oberen Kontinentalhangs wird von der starken Unterströmung bestimmt. Die in 250 – 400 m Wassertiefe weit verbreiteten „mudwaves“ sind durch die Unterströmung entstanden. Der insgesamt lagige Aufbau der Sedimentkörper ist von einer Vielzahl von Erosionsdiskordanzen gegliedert. Die datierten Kolbenlotkerne und eine ODP-Bohrung erlauben es, die Hiaten und Akkumulationsphasen mit den Meeresspiegel- und Klimaschwankungen zu korrelieren.

Besonders die niedrigen Meeresspiegelstände während der Hochglazialperioden haben zu starken Erosionsphasen bis zu einer Wassertiefe von 145 m geführt und das Zentrum der Ablagerung seewärts verlagert. Die auch heute noch in der Morphologie erkennbaren Turbiditkanäle vor Huacho sind während des Hochglazials aktiv gewesen und haben Sediment bis in den Tiefseegraben kanalisiert.

Auch die Schlammlinse auf dem äußeren Schelf vor Callao wird von altersgleichen Diskordanzen gegliedert. Die holozänen Abfolgen mit einem fast kompletten Archiv der Auftriebsvariabilität sind nur in Wassertiefen zwischen 100 m und 400 m erhalten.

In den küstennahen Ablagerungen sind übereinander gestapelte Sequenzen von Deltavorschüttungskörpern durch Erosionsdiskordanzen voneinander getrennt, die sich allerdings nicht eindeutig stratigraphisch einordnen lassen. Neotektonische Bewegungen lassen sich entlang von kleinen hangparallelen Dehnungsfugen am oberen Kontinentalhang über weite Strecken parallelisieren.

Die erste Auswertung der seismischen Ergebnisse ist von Reinhardt, L., Kudrass, H.-R., Lückge, A., Wiedicke, M., Wunderlich, J. & Wendt, G. (High-resolution echosounding off Peru: Late quaternary depositional sequences and sedimentary structures of a current-dominated shelf) zur Publikation in Marine Geophysical Researches eingereicht (siehe Anlage).

### **5.3 Anorganisch-geochemische Signaturen der peruanischen Auftriebssedimente**

Die hohe organische Produktion in der Auftriebszelle und deren absinkende Abfallprodukte verbrauchen den Sauerstoff in den unteren Wasserstockwerken. Unterhalb des produktiven, 16-20 ° C warmen Oberflächenwassers gehen an einer Sprungschicht bei etwa 30 m Wassertiefe die Sauerstoffgehalte auf unter 0,5 mg/l zurück. Diese Sauerstoffminimumzone, die bis zu Wassertiefen von ca. 500 m reicht, und der südwärts gerichtete Unterstrom bestimmen in hohem Maß die unter der Auftriebszelle abgelagerten Sedimente und ihre Phosphogenese.

Die Geochemie der Sedimente und ihres Porenwassers wurde in dem ICBM/Oldenburg und in der BGR/Hannover untersucht. Der Schwerpunkt der BGR-Arbeiten liegt bei einer hochauflösenden Analyse der kurzen Multicorer-Proben, ICBM konzentrierte sich auf die langen Zeitserien im Kern 106KL.

In den Oberflächensedimenten können anhand von Sediment- und Porenwasserprofilen drei verschiedene diagenetische bzw. phosphogenetische Regimes unterschieden werden. Die küstennahen Schelf-Sedimente weisen nur geringe P-Gehalte bis 0,5 %  $P_2O_5$  auf, sind durch hohen organischen und detritalen Eintrag geprägt und weisen ein anoxisches Porenwasser-milieu auf. Phosphogenese spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Die Sedimente des oberen Kontinentalhangs sowie die küstennahen Sedimente des Schelfplateaus sind charakterisiert durch erhöhte, oft in Lagen auftretende Gehalte an Phosphor und sehr hohe Gehalte an organischem Material. Im Porenwasser tritt eine oxisch-anoxische Übergangszone auf. Die Ausbildung des Eisen-Redox-Zyklus' in dieser Zone und das über Adsorptions- und Desorptionsprozesse daran gekoppelte Phosphat spielen vermutlich bei der Präzipitation von den Apatit-reichen Lagen eine wesentliche Rolle.

Die  $\text{CaCO}_3$ -reichen Sedimente des Schelfplateaus vor Chimbote werden unter dem Einfluss der hohen Strömungsgeschwindigkeit des Peru-Undercurrent abgelagert. Die P-Gehalte sind hoch bis sehr hoch (bis zu 15 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Trotz durchgehend oxischen Milieus wird organisches Material nur sehr geringem Maße abgebaut. Gelöstes Phosphat im Porenwasser kann durch die pH-bedingte Auflösung von Fischresten (Hydroxylapatit) erklärt werden. Die Abnahme des gelösten Phosphats mit zunehmender Tiefe zeigt die Bildung von Apatit durch Wachstum von Phosphoritkrusten oder Bildung eines Apatit-Zements an. In diesen  $\text{CaCO}_3$ -reichen Sedimenten spielt die diagenetische Phosphatisierung von biogenen Kalkpartikeln gegenüber der direkten authigenen Apatitpräzipitation eine größere Rolle.

Der momentane Stand der Arbeiten ist in der Anlage „Regionale Unterschiede der Phosphogenese in den Oberflächensedimenten vor Peru“, dargelegt. Die umfangreiche Analytik mittels sequentieller Extraktion der Phosphatminerale ist fast abgeschlossen und wird die noch notwendigen Parameter für die Spezifikation der Phosphatminerale liefern. Nach den ebenfalls noch laufenden  $^{210}\text{Pb}$ -Bestimmungen sind die Sedimente mit bis zu 3 cm pro Jahr abgelagert. Die unerwartet hohen Raten werden es erlauben, die mikrobiologischen und geochemischen Umsetzungen in einen gut zeitlich aufgelösten Rahmen zu stellen, was Modellberechnungen erleichtern wird.

Die geochemischen Signaturen der Oberflächensedimente wurden vom ICBM verwendet, um die geochemische Variation der Zusammensetzung über lange Zeiträume in einem Kern aus der Schlicklinse vor Callao zu analysieren.

Das Verhältnis der geochemischen Hauptkomponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  in den Auftriebssedimenten entspricht der Zusammensetzung des „average shale“ mit einem Trend zu karbonatreichen Sedimenten. In den meisten Sedimenten ist das verfügbare Eisen als Pyrit gebunden und ein signifikanter Anteil des Schwefels scheint im organischen Material fixiert zu sein.

In den Sedimenten vor Peru sind besonders Cd (500fach), Re (200fach) und Mo (70fach) angereichert. Diese Spurenmetalle deuten auf eine Anreicherung unter ausgeprägten Anoxia in Abwesenheit von reduziertem Schwefel hin.

Die Variabilität von Al, Zr, Rb und K reflektiert dagegen den terrigenen Eintrag. Basierend auf diesen Interpretationen wurde mit geochemischen Methoden die Geschichte des Auftriebs



auf dem äußeren Schelf vor Callao beschrieben. Während des glazialen Maximums befand sich das Zentrum des Küstenauftriebs weiter westlich und der äußere Schelf war stark terrigen beeinflusst. Mit dem globalen Meeresspiegelanstieg zwischen 17 000 und 10 000 Jahren (vor heute) werden die Indikationen für einen verstärkten Auftrieb (TOC, Cd, Al, Re/Al) deutlicher, der nach einem Hiatus zwischen 9000 und 5000 Jahren (vor heute) ein Maximum um 4000 bis 3000 Jahren (vor heute) erreicht.

Der Beitrag mit den geochemischen Ergebnissen aus der laufenden Dissertationsarbeit von Böning, mit Schnetger und Brumsack als Co-Autoren, findet sich in der Anlage.

Die Analyse von Porenwasser an drei Kernen der holozänen Diatomeenschlämme aus einer Wassertiefe von 96 m, 10 km vor der Küste bei Callao ergab mit der Tiefe stetig und gleichmäßig abnehmende Salinitäten. In 10 m Kerntiefe ist die Salinität auf 30 ‰ zurückgegangen. Basierend auf radioaktiven Altersbestimmungen, der Geochemie der Porenwässer und deren isotopischen Zusammensetzung können diese Veränderungen am besten mit der diffusiven Mischung von glazialem meteorischen Wasser und heutigem Meerwasser gedeutet werden. Das Grundwasser der glazialen Sedimente, das während des glazialen Tiefstand des Meeresspiegels den Porenraum gefüllt hat, wurde mit dem Anstieg des Meeresspiegels durch marine Sedimente überdeckt und diffundiert seitdem in die überlagernden holozänen Sedimente. (siehe in der Anlage: Kriete et al.: „Meteoritic pore water in dated marine sediment cores off Callao; Peru“ eingereicht bei Earth Planet Science Letter.)

#### **5.4 Paläoozeanographische Variationen**

Die zeitliche und räumliche Variationen des Auftriebs und der El Nino -Ereignisse wurden im ALPAKKA-Projekt von GEOMAR/Kiel und dem Institut für Geowissenschaften/Mainz untersucht. Nach der Analyse der Oberflächensedimente sind die Gehalte an organischem Kohlenstoff, an Stickstoff, Opal und Chlorin die besten Indikatoren für die rezente Intensität des Auftriebs. Die Variationen dieser Parameter wurden in den laminierten Diatomeenschlämmen von vier Kernen in hoher zeitlicher Auflösung analysiert. Zur stratigraphisch-zeitlichen Einstufung dienten AMS-<sup>14</sup>C-Analysen und die Sauerstoffisotopie.

Die vier Kerne dokumentieren die wechselnde Intensität des Auftriebs in unterschiedlichen Zeitscheiben des Holozäns, des Spätglazials und des letzten glazialen Maximums. Die Auftriebsintensität schwankt in einem breiten Frequenzband von 11,8 tausend Jahren bis den

El-Nino-typischen Frequenzen von 5 - 7 Jahren. Während des letzten glazialen Maximums war die Auftriebszelle, wahrscheinlich in erster Linie bedingt durch die 120m-Absenkung des Meeresspiegels seewärts verlagert. Insgesamt gesehen ist aber der Auftrieb im Arbeitsgebiet während des glazialen Maximums deutlich zurückgegangen. Die bisherigen Ergebnisse der laufenden Dissertation von Anja Wolf sind in dem Bericht von Dullo & Wolf zusammengestellt (siehe Anhang: Zeitliche Variationen im Auftriebsgeschehen der El Nino Ereignisse vor Peru: Auswirkungen und Überlieferung kurzfristiger Klimaschwankungen).

Zur besseren Auflösung des Klimasignales in den mm-dicken Laminac der Diatomeenschlämme wurde am Institut für Geowissenschaften/Mainz neue Methoden der Reflektionsspektroskopie entwickelt und erfolgreich angewandt. Die Konzentration von Karotinoid- und Chlorophyll-Derivaten konnte in den Spektren identifiziert und als Indikatoren für die marine Bioproduktivität genutzt werden. Ebenso konnte die Menge des hochvariablen terrigenen Eintrages als Indikator für die El Nino Ereignisse mit verringerter Bioproduktion an Hand der Spektren in hoher zeitlicher Auflösung rekonstruiert werden. Mit Hilfe dieser Daten und  $^{14}\text{C}$ -Datierungen konnte ein detaillierter mariner Palaco-El Niño-Kalender entwickelt werden. Die technischen Ansätze für diese zeitlich hoch auflösende, sehr effiziente und kostengünstige Methode und die ersten Ergebnisse haben Rein & Sirocko publiziert (siehe Anhang: International Journal of Geosciences (2002): "In-situ reflectance spectroscopy- analysing techniques for high-resolution pigment logging in sediment cores" und in den Publikationen der Deutschen Gesellschaft für Photogrammetrie und Fernerkundung (2002): "In-situ Reflektionsspektroskopie zur Rekonstruktion von Paläoklima und Palaeozanographie am Beispiel El Niños".)

Eine ähnliche hochauflösende Methode wurde an der BGR erstmals für laminierte Sedimente adaptiert. Mit dem EDXRF-Scanner können Elementspektren in einer räumlichen Auflösung von 50  $\mu\text{m}$  aufgenommen werden. Als Indikatoren für den klastischen Eintrag wurden die Gehalte an K, Ti und Zr benutzt, Ca repräsentiert den Karbonateintrag. Die Methode liefert in laminierten Seesedimenten gut verwertbare Variabilitäten. In den laminierten marinen Sedimenten vor Peru sind die Ergebnisse bedingt durch die stark wechselnden Porositäten,  $\text{C}_{\text{org}}$ - und Diatomeengehalten noch nicht verwendbar (siehe im Anhang: Rammelmair, Reinhardt & Kleinmann).

## 5.5 Schwefelbakterien der Auftriebssedimente

Die Oberfläche der Sedimente in der Sauerstoffminimum-Zone ist von 50 m bis 650 m Wassertiefe in sehr unterschiedlicher Intensität von den filamentösen Schwefelbakterien *Thioploca* und *Beggiatoa* besiedelt. Im Zentrum des Auftriebsgebiet bei etwa 12 ° S steigt die Biomasse von *Thioploca* auf 240 g/m<sup>2</sup>. Die Morphotypen dieser Bakterien sind mit 50-80 µm vor Peru erheblich größer als in anderen Auftriebsgebieten. Die bakterielle Sulfatreduktionsrate wurde mit radioaktivem Sulfat an frischen Proben ermittelt. Die Rate nimmt mit steigender Wassertiefe deutlich ab und kann bisher nicht mit der Qualität des organischen Materials korreliert werden. Die bakterielle Besiedlungsdichte ist nicht mit dem Gehalt an organischem Material, mit der Qualität dieses Materials (nach dem Chlorin-Index abgeschätzt) noch mit der Sulfatreduktionsrate korreliert. Weitere Zusammenhänge werden in der zur Zeit laufenden mikrobiologischen Promotionsarbeit erarbeitet (s. Anlage: Niggemann et al. : "Sediments in the Peruvian upwelling region: organic matter composition and sulfate reduction rates" und Wieringa & Riechmann: "Abundance of nitrate-storing sulfur bacteria (*Thioploca* spp., *Beggiatoa* spp.) along the coast of Peru and microsensor profiling")

## 6. Publikationen

### Zusammenstellung der Vorträge und Poster

- BÖNING, P., SCHNETGER, B & BRUMSACK, H.-J. (2001): Anorganisch-geochemische Signaturen von Oberflächensedimenten des peruanischen Kontinentalrandes.- Tagungsband des Statusseminar "Meeresforschung mit FS Sonne", Hannover (14.-16. 03.2001) 4 Seiten (extended abstract)
- BÖNING, P., SCHNETGER, B & BRUMSACK, H.-J. (2001) Inorganic-Geochemical Signatures of Recent Upwelling Sediments from the Peruvian Continental Margin.- J. Conf. Abs. 6(1), 143 (EUG XI, Strasbourg, Frankreich). - Vortrag
- BÖNING, P., SCHNETGER, B & BRUMSACK, H.-J. (2001): Inorganic-Geochemical Signatures of Recent Upwelling Sediments from the Peruvian Continental Margin.- Schriftenreihe der DGG, Heft 13 (Sediment-2001, Jena). - Poster
- BÖNING, P., WOLF, A. & BRUMSACK, H.-J. (2002): Trace Element Geochemistry as a Tool for the Reconstruction of Upwelling Patterns at 12° S off Peru since the Last Glacial Maximum (LGM).- Eos Trans. AGU, 83 (19) (AGU Spring Meeting, Washington, USA). – Vortrag
- KUDRASS, H. & FAHRTTEILNEHMER: Forschungsfahrt SONNE-147 „Peru-Auftrieb“, Statusseminar FS SONNE 2001: 14.-16. März 2001 in Hannover – Vortrag

- MAROSKE, G. & LÜCKGE, A., Molecular composition of sediments from the Peru Continental Shelf SO 147, Statusseminar FS SONNE 2001: 14.-16. März 2001 in Hannover – Poster
- NIGGEMANN, J., KALLMEYER, J., KLOCKGETHER, G. & SCHUBERT, C.: “SONNE-147 Peru-Auftrieb: Sulfatreduktionsraten und Zusammensetzung des organischen Materials – Erste Ergebnisse” Statusseminar FS SONNE 2001: 14.-16. März 2001 in Hannover – Poster
- NIGGEMANN, J. & SCHUBERT, C. “OMZ-sediments in the Peruvian upwelling region: Organic matter composition and bottom water oxygen content” Ocean Science Meeting 2002: 11.-15. Februar 2002 in Honolulu, Hawaii, (Eos. Trans. AGU, 83(4), Ocean Sciences Meet. Suppl., Abstract OS32B-126, 2002.)- Poster -
- NIGGEMANN, J., KALLMEYER, J. & SCHUBERT, C “Sediments in the Peruvian upwelling region: Organic matter composition and sulfate reduction rates” Goldschmidt-Konferenz 2002: 18.-23. August 2002 in Davos, Schweiz (Geochimica et Cosmochimica Acta 66(15A), 2002, Abstract volume, A555) – Poster -
- RAMMLMAIR, D., REINHARDT, L. & KLEINMANN, A., (2002): High-resolution EDXRF-scanning deciphering seasonal variation in laminated marine and varved lacustrine sediments. 18<sup>th</sup> General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA-2002) 1-6. Sept.2002, Edingburgh, Schottland – Poster
- REIN, B., K. SCHABER & F. SIROCKO (2000): ALPAKKA – Shipboard hyperspectral core logging. Abstract Vol. KIHZ-Workshop 28.-30.09.2000, Hamburg. (Vortrag)
- REIN, B. & F. SIROCKO (2001): VIS spectrometry on the fly: A technique for very rapid multi-proxy parameter logging. Statusseminar “Meeresforschung mit FS Sonne”, 14.03-16.03.2001, Hannover, 153-156. (Vortrag)
- REIN, B. & F. SIROCKO (2002): In-situ Reflektionsspektroskopie zur Rekonstruktion von Paläoklima und Paläozoanographie am Beispiel El Niños – Publ. Dt. Ges. Photogrammetrie und Fernerkundung, 11, 227-235. (Vortrag)
- REINHARDT, L. & WUNDERLICH, J., (2001a): High-resolution subbottom profiling during SO 147 "Peru Upwelling". In: B. Tanner (Editor), Statusseminar 2001 Meeresforschung mit FS Sonne, Hannover, 14. - 16. März 2001. BEO 371-373.
- REINHARDT, L. & WUNDERLICH, J., (2001b): High-resolution echosounding off the Peruvian coast: sedimentary structures related to tectonics and climate change (SO-147 "Peru-Upwelling"). In: R. Gaupp & v.d. Klauw (Editors), Sediment 2001, Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 6.6.-8.6.2001. Deutsche Geologische Gesellschaft Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 13, 78. – Poster
- REINHARDT, L. & WUNDERLICH, J., (2001c): Sedimentary structures of the Peru continental margin revealed by high-resolution echosounding: Relations to tectonics and climate change (SO-147 Peru-Upwelling). In: U.G. Wortmann & H. Funk

(Editors), 21st IAS Meeting of Sedimentology, Davos, 3.-5. September 2001. 62. – Poster -

- REINHARDT, L. et al., (2002a): High-resolution echosounding off Peru: late Quaternary depositional sequences and sedimentary structures of a current dominated shelf. In: H. Hüssner, M. Hinderer, A.E. Götz & R. Petschick (Editors), Sediment 2002, Frankfurt a. M. - Darmstadt, 29. - 31. Mai 2002. Deutsche Geologische Gesellschaft Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 17, 164. - Poster
- REINHARDT, L., LÜCKGE, A., RAMMLMAIR, D. & SCHEEDER, G., (2002b): Spätglaziale/Holozäne Klimavariabilität vor Peru, Workshop "Kleinskalige Klimazyklen und solarer Einfluß in spätquartären Warmzeiten", Universität Hannover, Institut für Geobotanik, 07.06.2002. Vortrag
- REINHARDT, L. et al., (2002c): Late Quaternary depositional sequences and sedimentary structures of a current dominated shelf (SE-Pacific, Peruvian shelf), Hauskolloquium, BGR Hannover, 02.07.2002. – Vortrag -
- REINHARDT, L. et al., (2002d): Late Quaternary depositional sequences and sedimentary structures of a current dominated shelf (SE-Pacific, Peruvian shelf). In: M. Knoper & B. Cairncross (Editors), 16<sup>th</sup> International Sedimentological Congress "3.5 Billion Years of Sedimentation", Rand Afrikaans University, Johannesburg, South Africa, 8<sup>th</sup> - 12<sup>th</sup> July 2002. 310. – Vortrag -
- REINHARDT, L. et al., (2002e): Late Quaternary depositional sequences and sedimentary structures of the current dominated Peruvian shelf revealed by high-resolution echosounding. In: B. Niebuhr (Editor), GEO 2002 Planet Erde: Vergangenheit, Entwicklung, Zukunft, Würzburg, 1.-5. Oktober 2002. Deutsche Geologische Gesellschaft Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 21, 275.-Poster-
- RIECHMANN, D., KALLMEYER, J., WIERINGA, E. & KLOCKGETHER, G.: Nitratspeichernde Schwefelbakterien (*Thioploca* spp., *Beggiatoa* spp.) und ihre Bedeutung im Auftriebsgebiet vor der peruanischen Küste, Statusseminar FS SONNE 2001: 14.-16. März 2001 in Hannover – Poster
- STRASSBURG, S., HARAZIM, B. & STUMMEYER, J.: SO147 Porenwasserchemie am Schelf und Kontinentallhang vor Peru: Rückschlüsse auf die Genese von Phosphoriten, Statusseminar FS SONNE 2001: 14.-16. März 2001 in Hannover – Poster -
- WIERINGA, E. & RIECHMANN, D.: "The relevance of *Thioploca* spp. in the upwelling region of the Peruvian coast", Statusseminar FS SONNE 2001: 14.-16. März 2001 in Hannover – Poster
- WOLF, A., BIEBOW, N. & DULLO, C.: Peru-Auftrieb SO147: Die Entwicklung des Auftriebsgeschehens vor Peru seit dem letzten Glazial, Statusseminar FS SONNE 2001: 14.-16. März 2001 in Hannover – Poster
- WUNDERLICH, J. & WENDT, G.: High Resolution Echosounding at SO147 – Equipment und technical aspects, Statusseminar FS SONNE 2001: 14.-16. März 2001 in Hannover – Vortrag

## **Zusammenstellung der Publikationen und zum Druck eingereichter Manuskripte**

KRIETE, C., SUCKOW, A. & HARAZIM, B.: Meteoric pore water in dated marine sediments off Callao, - Peru. *Earth Planet. Sci.Lett.* (subm.)

REIN, B. & F. SIROCKO (2002): In-situ reflectance spectroscopy – Analyzing techniques for high resolution pigment logging in sediment cores. - *Int. J. Earth Sci. (GR)*, 91, 950-954.

REIN, B. & F. SIROCKO (2002): In-situ Reflektionsspektroskopie zur Rekonstruktion von Paläoklima und Paläozeanographie am Beispiel El Niños. – *Publ. Dt. Ges. Photogrammetrie und Fernerkundung*, 11, 227-235.

REINHARDT, L., KUDRASS, H.R., LUECKGE, A., WIEDICKE, M., WUNDERLICH, J. & WENDT, G.: High-resolution echosounding off Peru: Late Quaternary depositional sequences and sedimentary structures of a current-dominated shelf. - *Marine Geophysical Researches* (subm.)

## **7. Bezug zu Förderprojekten**

Das Vorhaben PERU–Auftrieb verfolgt mit seinen Zielsetzungen wesentliche Fragestellungen aus dem Programm „Meeresforschung“ der Bundesrepublik Deutschland zu den Grundlagenschwerpunkten Stoff- und Energietransport in der Tiefsee, insbesondere zum Kohlenstoffkreislauf. Die paläoozeanographischen Ergebnisse dienen als Basis für Prognosen und Modelle für künftige Änderungen im gekoppelten System Ozean/Atmosphäre. Dabei nehmen die ozeanischen Auftriebsgebiete wie vor Peru mit ihren enormen Umsätzen an Kohlenstoff und dem wesentlichen Nährstoff, dem Phosphat, eine Schlüsselrolle ein.

## **8. Ausblick**

Die arbeitsteilige Zusammenarbeit der sieben im Projekt direkt beteiligten Institutionen hat sich als sehr fruchtbar erwiesen und wird daher über die Bearbeitung der Projektdaten hinaus fortgeführt werden. Innerhalb des Projektes wurden insbesondere die Methoden der hochauflösenden Kernvermessung im Millimeter-Bereich durch die Reflektionsspektroskopie

und die Röntgenfluoreszenzanalyse mit guten Ergebnissen erstmalig eingesetzt. Die dabei notwendigen methodischen Entwicklungen werden für ähnliche Vorhaben weiter verwendet werden.

Im Projekt wurde die erste detaillierte bathymetrische Karte des oberen Kontinentalhangs und Schelfs vor Zentralperu erarbeitet, die als wichtige Basiskarte für alle weiteren Vorhaben zur Verfügung stehen wird.

Mit Hilfe der seismischen Vermessung konnten die Zeitscheiben ermittelt werden, in denen eine kontinuierliche Aufzeichnung der paläoozeanographischen Entwicklung des Peru-Auftriebs erhalten ist. Die weitere Auswertung wird sich vor allem auf diese Zeitabschnitte konzentrieren.

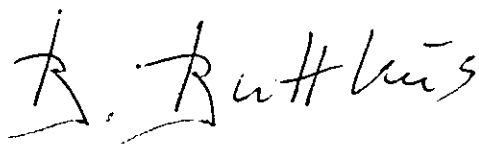
Die Arbeiten in dem Projekt sind mit diesem Abschlußbericht nicht beendet. Die zeitaufwändigen Extraktionsanalysen für die Phosphorphasen stehen bei der BGR kurz vor dem Abschluss. Die paläoozeanographische Entwicklung und die mikrobielle Besiedlung werden in zwei Doktorarbeiten am GEOMAR / Kiel und dem Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie / Bremen weiter bearbeitet. Diese drei Untersuchungen werden die bisher erzielten Ergebnisse deutlich erweitern und damit wesentlich zum Verständnis der geologisch-mikrobiologischen Prozesse im Auftriebsgebiet vor Peru beitragen.

## BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE

Hannover, den 08.01.2003

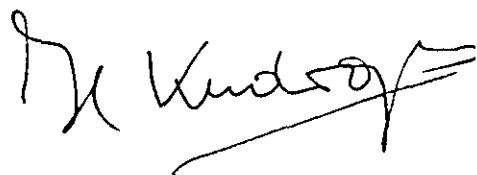
Im Auftrag der BGR

Berichterstatter



(Dr. B. Buttkeus)

- Direktor und Professor -



(Dr. H. Kudraß)

- Geologiedirektor -

1. ISBN or ISSN		2. Berichtsart Abschlußbericht	
3a. Titel des Berichts Peru-Auftrieb, SONNE-Fahrt SO147 -Abschlußbericht -			
3b. Titel der Publikation			
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Kudrass, H.R. et al.		5. Abschlußdatum des Vorhabens 30.06.2002	
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))		6. Veröffentlichungsdatum Dezember 2002	
		7. Form der Publikation Broschüre	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 30655 Hannover		9. Ber.Nr. Durchführende Institution Archiv Nr.:	
		10. Förderkennzeichen *) 03G0147A	
		11a. Seitenzahl Bericht	
		11b. Seitenzahl Publikation	
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)  53170 Bonn		12. Literaturangaben	
		14. Tabellen	
		15. Abbildungen	
16. Zusätzliche Angaben			
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)			
18. Kurzfassung Die laminierten diatomeen-reichen Sedimente des Auftriebsgebietes vor Nordperu zwischen 9° und 14° S wurden im Mai 2000 während der SONNE-Fahrt SO 147 seismisch vermessen und intensiv beprobt. Basierend auf vorhandenen Daten und den neuen Profilen wurde vom Arbeitsgebiet eine genaue bathymetrische Karte erstellt. Die Sedimente des Schelfes und oberen Kontinenthangs werden in der Sauerstoffminimum-Zone und unter dem Einfluss des südwärts gerichteten Unterstromes abgelagert. Mud waves, interne Erosionsdiskordanzen und die auf der breiten Schelfplattform vor Chimbote weit verbreiteten Restsedimente weisen auf diese laterale Umlagerung hin. Besonders der Meeresboden des Schelfs ist mit filamentösen Schwefelbakterien dicht (bis zu 240g/m <sup>2</sup> ) besiedelt. Durch eine Kombination von Sedimentkernen von unterschiedlichen Positionen konnte die paläozeanographische Geschichte hochauflösend rekonstruiert werden. Während des letzten glazialen Maximums war die Auftriebszelle abgeschwächt und seewärts verlagert. Im Holozän wird versucht, die nachgewiesene El Niño-Variabilität zu quantifizieren. Zu diesen Ergebnissen haben die üblichen Indikatoren wie auch neu entwickelte, sehr hochauflösende Methoden der Reflexionsspektroskopie beigetragen.			
19. Schlagwörter Peru, Auftrieb, Bakterien, Holozän, Phosphorit, Paläoozeanographie, El Nino			
20. Verlag BGR		21. Preis	



# Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN		2. Type of Report final report	
3a. Report Title Peru Uwelling, final report , SONNE Cruise SO 147			
3b. Title of Publication			
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Kudrass, H. R., et al		5. End of Project 30.06.2002	
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))		6. Publication Date December 2002	
8. Performing Organization(s) (Name, Address) Federal Institute for Geosciences and Natural Resources, Stilleweg 2, 30655 Hannover		7. Form of Publication	
		9. Originator's Report No. Archiv Nr.:	
		10. Reference No. 03G0147A	
		11a. No. of Pages Report	
		11b. No. of Pages Publication	
13. Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)  53170 Bonn		12. No. of References	
		14. No. of Tables	
		15. No. of Figures	
16. Supplementary Notes			
17. Presented at (Title, Place, Date)			
18. Abstract During the SONNE cruise SO 147 in May 2000 the shelf and upper slope of northern Peru between 9° and 14° S were intensively surveyed by high-resolution seismics and sampled by various coring devices. The laminated diatom-rich sediments have been deposited under the influence of the oxygen-minimum-zone and the southwards flowing undercurrent. Wide-spread lag sediments on the broad shelf platform off Chimbote, mud waves and numerous internal discordances result from the lateral transport. Especially the seafloor of the shelf is densely populated by two types of sulphur bacteria (Thioploca, Beggiatoa) with up to 240 g/m <sup>2</sup> . Combining cores along the shelf and upper slope the paleoceanographic history could be described in great detail. During the last glacial maximum, the intensity of upwelling has been reduced and its centre has been moved seawards. The Holocene period shows a high variability of El Niño events. Conventional analyses but also newly developed methods of the reflectionspectroscopy have contributed the high-resolution records.			
19. Keywords Peru, upwelling, paleoceanography, Holocene, phosphorite			
20. Publisher BGR		21. Price	



# **High-resolution echosounding off Peru: Late Quaternary depositional sequences and sedimentary structures of a current-dominated shelf**

**L. Reinhardt<sup>1</sup>, H.-R. Kudrass<sup>1</sup>, A. Lückge<sup>1</sup>, M. Wiedicke<sup>1</sup>, J. Wunderlich<sup>2</sup> & G. Wendt<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Stilleweg 2, 30655 Hannover, Germany*

<sup>2</sup> *Universität Rostock, Inst. f. Nachrichtentechnik u. Informationselektronik, Richard-Wagner Str. 31, 18119 Rostock (Warnemünde), Germany*

Received xx 2002; accepted xx 2002

*Key words:* South America; Peru; Sechura-Salaverry Basin, Huacho Basin, Pisco Basin; bathymetry; high-resolution echosounding; mudwaves; depositional sequences; channels; creep.

## **Abstract**

About 6000 km of both bathymetric and high-resolution acoustic profiles were acquired on the shelf and upper slope off Peru between 9°S and 14° S. Two new sediment echosounder systems – SES 96 and SEL 2000 – provided details of the sedimentary structures of the Quaternary sequences within the Sechura-Salaverry, Huacho and Pisco basins. To a great extent, the poleward undercurrent determines the distribution of sediments. The undercurrent has generated numerous erosional unconformities, it has winnowed hardgrounds and has created mudwaves common between 250 m and 400 m water depth. Distinct subbottom reflectors within sedimentary units represent hiatuses due to periods of intensified winnowing or non-deposition. Erosional unconformities usually marked by pronounced reflectors reflect shifts of the undercurrent system related to climatic changes and eustatic variations of sea level. On a larger scale, the stacked prograding depositional sequences reflect the fourth-order sea-level cycles of the Middle Pleistocene to the Holocene. Based on the stratigraphy of our

piston cores and that of ODP site 680, the depositional sequences limited by extended unconformities were assigned to oxygen isotope stages 1 to 7. Other sedimentary structures are small straight channels, that were conduits for downslope sediment transport. Deformed sediments associated with synsedimentary normal faults result from creep movements indicating beginning slope failure and local subsidence.

## Introduction

Numerous studies of the Peruvian shelf sediments have considerably contributed to the knowledge of coastal upwelling, (e.g., Suess and Thiede, 1983; Suess et al., 1988; Suess et al., 1990; Thiede and Suess, 1983). Organic rich sediments accumulate on the shelf (Suess et al., 1987), which is one of the few places on earth, where recent formation of phosphorites can be studied (e.g., Burnett et al., 2000). In the oxygen minimum zone (OMZ), widespread colonies of the giant nitrate-accumulating sulfur bacteria *Thioploca prosper* (e.g., Fossing et al., 1995; Gallardo, 1977; Schulz et al., 1999).

Recently, Strub et al. (1998) and Hill et al. (1998) reviewed the oceanographic processes off Peru and emphasized the significance of the poleward flowing Peru Undercurrent. Sedimentation processes related to the strong persistent undercurrent and the potential for organic carbon accumulation and preservation in the oxygen-minimum zone were examined by Arthur et al. (1998). Detailed aspects of the partly laminated organic carbon-rich sediments were studied by Brodie and Kemp (1995a; 1995b).

Seismic profiles of the Nazca Plate Project gave a first idea of the large scale structures (e.g., Thornburg and Kulm, 1981), which were refined in the 1990s by modern oil industry 2D seismic exploration (Zúñiga-Rivero et al., 1998a). Yet, only few line drawings of high-resolution sediment echosounder profiles were published by Krissek et al. (1980) and Suess et al. (1987) complemented by several PARASOUND profiles in Suess (1992). These echoprints indicated the shelf's general morphology down to about 600 m depth: north of 10°30'S it is

dominated by a platform with a thin sediment cover. This is in contrast to the lens-shaped depositional center of the organic carbon-rich mud facies between 10°30'S and 15°S, named 'upper slope lens' (Suess et al., 1987).

This paper provides refined bathymetric data and documents in more detail the sedimentary and shallow subbottom structures of the 'upper slope lens' (Figure 2) based on about 6000 km of acoustic profiles acquired during expedition SO-147 with RV SONNE. This includes both HYDROSWEET-bathymetry (Grant and Schreiber, 1990) and high-resolution subbottom profiling employing the two new sediment echosounder systems SEL 96 and SES 2000, which were developed at the Rostock University (Wunderlich and Wendt, 2000). The cruise SO-147 "Peru-Upwelling" (Kudraß et al., 2000) examined the coastal basins off Peru between Chimbote (9°S) and Pisco (14°S) (Figures 1 and 2), namely from north to south the Sechura-Salaverry, Huacho, and Pisco basins (Figure 1). Acoustic profiling primarily assessed these shelf basins and in a more cursory manner shallow parts of the upper continental slope.

### **Geological Setting**

The shelf and upper continental slope are formed by the Trujillo, Lima and Paracas basins (Figure 1). The shelf basins were thought to be forearc basins divided by basement highs, (e.g., Thornburg and Kulm, 1981). Zúñiga-Rivero et al. (1998a), re-interpreted the setting as a "linear downwarp" at the continental edge that has been filled with terrigenous clastic debris and marine carbonate deposits since the Paleozoic.

Two narrow subsurface ridges determine the limits of the coastal basins (Figure 1), that are oriented more or less parallel to the Andes and are interpreted as elongated anticlines (Zúñiga-Rivero et al., 1998a). The shoreward inner ridge follows the continental shelf edge (approximately at the 200 m isobath). The seaward outer ridge separates the upper continental slope from the middle slope.

The Sechura-Salaverry basin in the North and the Pisco basin in the South are separated from the smaller central Huacho basin by minor transverse subsurface ridges identified by a

reduced thickness of the overlying Neogene deposits. All basins are underlain by thick and lateral continuous Paleozoic-Mesozoic and Paleogene sedimentary units.

The clastic Cenozoic sediments are mainly of marine origin, often rich in organic carbon, and interbedded with carbonates and phosphate deposits. These accumulations were affected by several major compressive tectonic pulses (e.g., Soler and Bonhomme, 1990) resulting in the folds that form the inner and outer ridge (Zúñiga-Rivero et al., 1998a). The most recent compressive pulse (Quechua IV), took place between about 2.0 and 1.6 Ma, i.e., around the Pliocene-Pleistocene boundary, and resulted in a distinct unconformity observable in the Peruvian Andes, along the coast, and within the shelf basins (Benavides-Cáccres, 1999; De Vries, 1998; von Huene et al., 1988; Zúñiga-Rivero et al., 1998b). After the Quechua IV pulse, the modern geodynamic setting was established with both extensional and compressional components along the Andes. Large-scale tectonics of the convergent plate boundary are discussed by von Huene and Scholl (1991), and Benavides-Cáceres (1999). Recently, Hampel (2002) re-evaluated the migration history of the Nazca Ridge along the Peruvian active margin. Subduction of the ridge began at  $\sim 11^{\circ}\text{S}$  causing considerable uplift of >hundred meters during its passage from  $\sim 11$  Ma to the actual position at  $\sim 15^{\circ}\text{S}$ .

### **Oceanography and Climate**

The Peruvian continental margin is situated in a typical eastern ocean boundary system and is therefore dominated by coastal upwelling and a poleward flowing undercurrent (Hill et al., 1998) (Figure 3). The position of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) is primarily responsible for perennially blowing southerly winds producing the coastal upwelling. Both oceanographic conditions and the wind system are substantially altered during El Niño events, when much warmer surface waters spread in the Eastern equatorial Pacific resulting in heavy rains to coastal regions that are otherwise extremely arid (Cronin, 1999).

*Coastal Upwelling:* The constantly blowing southerly winds produce an offshore Ekman transport of the uppermost 20-30 m thick water layer resulting in a perennial onshore supply

of nutrient rich upwelling water from middepth (Halpern, 2002; Hill et al., 1998). Major upwelling centers are located near 9°S and 12°S. However, the overall size and location of the system varies considerably throughout the year and from year to year (Nixon and Thomas, 2001). The continuous coastal upwelling induces exceptional high primary productivity rates and the decay of the organic debris settling from the surface waters develops a distinct oxygen minimum zone (OMZ) between about 50 and 500 m water depth. The extent of the OMZ varies due to changing upwelling intensities and current activity throughout the year and can be even absent during fall.

*Poleward undercurrent:* Poleward undercurrents are typical for eastern boundary systems (Hill et al., 1998) which are probably caused by large scale pressure gradients. Off Peru, the core of the undercurrent touches the sea floor between about 150 to more than 400 m water depth. Shaffer (1982) argues that the jet-like nature of the undercurrent ( $> 20$  cm/s) north of 10°30'S may be caused by the shallow, 200 to 100 m deep and up to 100 km broad Chimbote platform (Figure 2). During onset of individual upwelling events or during the passage of coastal trapped waves, however, the undercurrent can disappear briefly for several days (Hill et al., 1998) facilitating sediment deposition.

*El Niño Southern Oscillation (ENSO):* Apart from short-term changes on the order of days and seasonal changes like a higher velocity of the undercurrent in spring, the onset of El Niño conditions causes the most intense changes within the system occurring on an interannual scale (quasiperiodic every 2-7 years). Upwelling efficiency off Peru is significantly reduced, when during El Niño events the trade winds relax in the central and western Pacific. This causes a depression of the thermocline in the eastern Pacific that stops upwelling of nutrient-rich thermocline water to the euphotic zone (Cronin, 1999). Simultaneously, the poleward undercurrent is exceptionally strong (Hill et al., 1998).

## **Sedimentation**

Small rivers and wind occasionally provide terrigenous clastic material from the adjoining arid coastal plain and the Andes (e.g., Kriesek et al., 1980). The high primary production related to upwelling produces a high flux of organic material, biogenic carbonate and silica. Transfer through the partially oxygen depleted water column occurs by aggregation of organic and inorganic material in fecal pellets, by biological activity or direct settling of suspended particles (e.g., Nittrouer, 1999). On the sediment surface, fluff layers and extensive bacterial mats (e.g., Fossing et al., 1995) play an important role in particle sorting and fixation. Sedimentary fabrics and type of lamination were described by Kemp (1990) and Brodie and Kemp (1995a) revealing a great complexity of microfacies and a wide range of lamination styles.

## **Methods**

Bathymetric data were continuously recorded along the tracks of cruise SO-147 using the onboard multibeam swath HYDROSWEEP echosounder system (e.g., Grant and Schreiber, 1990). The digital data were processed and a uniform, composite sound velocity profile (Kudraß et al., 2000) was applied. The data were made available to the national bathymetric data center of the Federal German Hydrographic Service (BSH) that contributes to the development of the General Bathymetric Chart of the Oceans (GEBCO).

The non-parametric SEL 96 and the parametric SES 2000 sediment echosounder systems of the Rostock University were used simultaneously. In general the non-parametric echoprints were used and occasionally supplemented by the higher resolution echoprints of the parametric system. Overall 226 acoustic profiles were run, roughly oriented both parallel and perpendicular to the continental slope (Figure 2). The vertical resolution of the echosounding systems is significantly improved in shallow water owing to higher pulse repetition rates compared to systems like PARASOUND (Grant and Schreiber, 1990). Color coding of the reflectivity was done on a logarithmic scale. Hard reflectors are encoded with hues of red to



yellow, whereas weak reflectors are colored in shades of green and blue. All depths were calculated using a sound velocity of 1500 m/s. All data are digitally stored and can be post-processed. Supplementary technical details are given in Wunderlich and Wendt (2000) and Wunderlich (2000) . Within the shelf and upper slope basins, results were generally good with both systems. However, on the Chimbote platform or at the steep slopes (i.e., angles  $>3^\circ$ ) along the shelf break, acoustic penetration was restricted.

## **Results**

### **Bathymetry**

Offshore Chimbote, a large 100 km broad platform forms the shelf with a pronounced shelf break at 180 m (Figure 2). South of  $10^\circ30'S$ , this platform ends in a particularly steep slope running normal to the coastline. In the adjoining Huacho basin, the shelf becomes narrower (30 km) with a more gently declining topography. Several islands in front of the coastal promontory at Huacho are related to a transverse structure of the inner ridge dividing the Huacho basin from the southerly adjoining Pisco basin (Zúñiga-Rivero et al., 1998b). The width of the shelf significantly differs between 100 and 120 m water depth. At 120 m a prominent change of the slope angle marks the shelf edge.

### **Sedimentary Environments**

In the following we present typical sedimentary environments and structures that were encountered in the survey area. We begin with settings where sedimentation is hampered by the undercurrent activity, followed by those of depositional centers. Finally, structures related to downslope mass transport and those of tectonic origin are discussed.

### **Mudwaves**

A common observation is the downslope thinning and subsequent disintegration of the uppermost sediment cover between about 250 m and 400 m water depth. Bed forms are sinusoidal-like and can be interpreted as mudwaves (Figure 4, regional distribution Figure 2).

Video observation during cruise SO-147 revealed that the inspected mudwaves were covered with a soft, fluffy layer indicating that at this time (austral winter) currents were weak and did not transport sediment. The bed form peters out downslope, followed by a very thin recent sediment cover. The mudwaves typically generate weak reflections (blue colors) and commonly rest on a more pronounced continuous reflector (yellow to red colors). The bed form has a convex upward shape that reaches a maximum height of 2 to 3 m. Internal reflectors are rare, but if present, are subparallel to the surface. Spacing between individual mudwaves is typically between about 100 to > 400 m. The orientation of their crests, i.e., their long axes, follows more or less the contour lines as deduced from the length of individual mudwaves on crossing profiles. About 5 m below the surface, another strong reflector has a similar undulating surface and can be interpreted as buried mudwaves of the same dimensions. Correlation of reflectors with a dated core sequence indicates that they belong to oxygen isotope (OI) stage 3/4 sediments (see below).

*Interpretation:* mudwaves of variable height ranging from meters to tens of meters are found in many ocean basins where contour currents play an important role in sediment transport and deposition (e.g., Flood et al., 1993). They occur in fine-grained sediments and generally migrate up the continental slope and upcurrent. The widespread occurrence of mudwaves within the 250 to 400 m depth interval off the Peruvian coast is a direct result of the undercurrent (Figure 2). The Peru undercurrent is active between 150 and 400 m, however, mudwaves occur between 250 and 400 m. The very thin sediment cover between 300 and 450 m water depth with measured maximum speed of 20 cm/s is thought to be the position, where the core of the Peru undercurrent directly hits the slope. At some profiles, buried mudwaves just below the position of the recent mudwaves suggest similar current conditions during the interstadial conditions of OI stage 3+4.

### **Chimbote platform hardground**

The Chimbote platform (Sechura-Salaverry basin, mean water depths around 150 m, Figure 5) in part has a rough microrelief in the range of tens of meters, commonly marked by a widespread distinct surface reflector. Probing of the surface by a 2 tons-heavy hydraulic grab revealed the hard reflector to be generated by a several centimeters to decimeter thick phosphatized hardground underlain by bedded, partly well sorted gray silt and sand. About half of the platform is covered by a several meter-thick layer of terrigenous sand. Occasionally, a decimeter thick, dark unconsolidated mud bearing sulfide-oxidizing *Thioploca*-bacteria covers the sand and the hardground. Where acoustic penetration reached 10 m to 30 m, the subbottom reflectors are inclined, slightly bend, or faulted.

*Interpretation:* According to ODP drill site 684, the Chimbote platform consists of Miocene to Pliocene mainly clastic sediments, which were slightly folded likely during the Quechua IV compressive tectonic pulse at about 2 Ma BP (Benavides-Cáceres, 1999). Since then erosion, especially strong during glacial periods of lowered sea levels, has shaped the platform. During interglacial high sea level the erosional surface has been partly cemented by phosphate forming an extended hardground. In addition, the platform was partly exposed to the focused undercurrent (Shaffer, 1982), which probably resulted in the coast-parallel 20 to 30 m deep depression (Figure 2).

### **Truncated clinoform sequence**

At the coastal eastern end of the Chimbote platform a depositional sequence of stacked clinoform subunits progrades seawards from 110 m water depth (Figure 5). Three structured units can be identified, which are bounded by a lower downlap surface, whereas erosional truncation characterizes the upper surfaces. These units are not continuously and uniformly deposited along the coast. Off Chimbote the units extend beyond the center of the shelf. However, discordances divide these sequences between the various shelf compartments at comparable water depths.

*Unit a:* The lowermost acoustic unit consists of stacked downlapping clinoforms that rest on the previously described hardground at a water depth of 180 m. The unit buries a relief of about 10 m to 15 m. It is erosionally truncated at its seaward face as well as at its top at 160 m water depth (Discordance: D b/a). The hard rough surface reflector of the Neogene is well traceable below unit 'a'. Occasionally, typically bend reflectors indicate tectonic deformation, i.e., extension of unit 'a' (see chapter on tectonic deformation).

*Unit b:* The downlap of clinoforms of the following unit 'b' levels the relief of the erosional surface D c/b. This unit is characterized by very well developed clinoforms. Additionally, four internal discordances within this sequence allow to further divide it into four subunits *b1*, *b2*, *b3*, and *b4*. At about 120 m water depth sequence *b* is truncated by erosion (discordance: D c/b).

*Unit c:* Above D c/b a wedge-shaped sedimentary body follows. It is limited by the hard reflector at its top. Several weak, diffuse reflectors subdivide the deposit. The hard top reflection (see enlarged inset of Figure 5) is caused by a several centimeter thick layer of gravel located approximately 0.5 m below the sea floor. It is composed of well-rounded basement / volcanic pebbles (SO-147: box corer 28KG and piston corer 31KL). Wood recovered from the gravelly sediments has a conventional radiocarbon age of  $10420 \pm 255$  years BP. This horizon is overlain by recent organic-rich soft sediment, represented by a thin, weak reflector (blue color).

*Interpretation:* It was not possible to assign unequivocal ages to the acoustic units *a*, *b*, and *c* as reflectors could not be correlated to dated sequences. Based on its present depth position and assuming no or only small vertical tectonic movement, the distinct unconformity D b/a underlying subsequences *b* and *c* was likely eroded during the 120 m sea-level lowstand of the LGM. At that time, the area between the present coast and approximately the 120 m isobath was subaerially exposed and unit *a* was eroded by wave action and coastal currents.

Consequently, the age of acoustic unit **a** is unknown, and it might represent deposits possibly related to the preceding sea-level highstand (oxygen isotope stage 5). When the sea level rose from 18,000 to 7000 years BP, acoustic unit **b** was deposited filling the newly available accommodation space. The four sigmoidal subunits **b1**, **b2**, **b3** and **b4** are interpreted to reflect varying current conditions or sediment supply. In the final transgression stage the sedimentary wedge of unit **c** was deposited covering units **b** and unnamed underlying units.

During deposition of unit **c**, coarse alluvial material from the Andes reached the paleo-shoreline. Winnowing of the surface of unit **c** enriched the coarse material on top. Since then, only 0.5 m of recent soft dark mud has accumulated at this position. The prominent reflector might correspond to the period of intensified winnowing/non-deposition between 6 to 10 ky BP (Suess et al., 1987).

Alternatively, all units might be considerably older. Assigning the pronounced discordance **b/a** to the previous glacial period (OI 6) than the sigmoidal units **b4** to **b1** would correspond to changes in the sediment supply and undercurrent intensity during the transition from the last warm period to the LGM (OI 3 and 4). Erosion at the LGM lowstand created D **c/b** and unit **c** was deposited during the last transgression. Both interpretations have their merits and shortcomings. In the first version, the pronounced discordance **b/a** at 160 m water depth occurs at comparable position (145 m, Figure 7) to the more continuous sequences to the South and according to these sequences, it was eroded at the LGM (see below). However, the deposition of units **b4** to **b1** and **c** during the last transgression has to be accomplished in a short period between the start of sea-level rise at about 19.000 BP to 10.000 BP. Individual units might have been formed due to varying hydrodynamic conditions related to contrasting rates of sea-level rise, i.e., 6 mm/y on average vs. up to 40 mm/y during Meltwater Pulse 1A (20 m rise within 500 years from 14.200 BP onwards Bard et al. 1990 ; Clark et al. 2002 ). In the second interpretation, the discordance assigned to an analogue age of D 5/6 allows for more time and climatic variations for deposition of units **b4** to **b1**. However, the LGM

ositional discordance appears to be too shallow and is not as pronounced as in the dated sequences further to the South.

#### **mud lens off Callao – an isolated accumulation center**

Close to the shelf-break off Callao in a water depth of about 180 m, a lens-shaped sediment deposit fills a depression surrounded by hardgrounds (Figure 6). Pronounced internal reflectors subdivide the deposit. Except for the three uppermost ones, the reflectors mark erosional unconformities. Especially at the landward side the erosional character becomes evident (see right side of inset, Figure 6). Core 106 KL taken at the center of the deposit, recovered partly laminated organic-rich mud. The prominent coquina layer at 9.66 m subbottom depth could be correlated to a pronounced reflector (D 1/2). AMS  $^{14}\text{C}$  dating (Rein et al., in prep.) yielded ages of ca. 16700 years BP above the shells and ca. 41000 years BP below them. The prominent double reflectors at 4.53 m and 5.15 m have ages around 9450 and 9900 years BP. The uppermost reflector at 1.25 m depth has an age of about 1600 years BP.

*Interpretation:* The sedimentary body accumulated in a protected lee position of the Peru Undercurrent near the shelf break. The surrounding hardgrounds are most probably equivalents to the Chimbote platform in the Sechura-Salaverry basin. The dated prominent reflection D 1/2 at the coquina layer represents the erosional unconformity related to the sea-level lowstand during the LGM. Above this unconformity the mud lens has accumulated more or less continuously. The three reflectors within the mostly Holocene sequence represent periods of intensified winnowing or non-deposition. Those periods were also identified by Less et al. (1987) in the ‘upper slope lens’. The double reflector with ages of 9400 and 9900 years BP may correspond to the oceanographic/climatic changes at the end of the Younger Dryas. The reflectors document the changing sediment depositional rates probably caused by Undercurrent activity.

#### **Grading depositional sequences of the ‘upper slope lens’**

The uppermost section of the 'upper slope lens' (Suess et al., 1987) in the Huacho basin (Figure 7) consists of six sequences separated by erosional unconformities. The assignment of individual isotope stages to these sequences was done by the ODP site 680B (Wefer et al., 1990), which is positioned on the profile. Isotope stages 1 to 7 could be directly correlated to the seismic units, whereas the correlation to earlier oxygen isotope stages remains speculative (Figure 7).

*Unit 1:* In the shallower part of the profiles at about 140 m water depth, the up to 15 m thick unit is formed by numerous reflectors. The topmost 1-2 meter thick layer is transparent and overlies a hard (green) reflector. It represents the most recent organic-rich mud layer that disintegrates downslope into mudwaves (Figure 4). The unit considerably thins downslope to a thickness of 2.5 m at 252 m depth (ODP site 680B), where internal reflectors are less clearly discernible. Most of the sediments of this uppermost unit are deposited during the Holocene transition to OI stage 1 (i.e., at 11 000 BP). The base of Unit 1 is formed by a prominent hard reflector (D 1/2) that indicates both considerable erosion of underlying units and presence of coarser clastic material. The reflector D 1/2 is thought to have been formed during the 120 m sea-level lowstand of the LGM, i.e., during oxygen isotope stage 2 corresponding to the coquina layer off Callao (Figure 6).

*Unit 3+4:* The wedge shaped sedimentary body has a maximum thickness of about 4 m and thins downslope at 250 m water depth to 2.5 m. Between 160 m and 195 m the unit is erosionally truncated by the unconformity D1/2. According to hole 680B, the unit comprises OI stages 3 and 4. Differentiation between stage 3 and stage 4 sediments is ambiguous in the echoprint; a somewhat harder reflector in the middle of the acoustic unit might correspond to a discontinuity in the sedimentation caused by the sea-level lowstand during OI stage 4.

*Unit 5:* This unit has a maximum thickness of about 9 m (at 160 m water depth) thinning to 4 m with increasing water depth. The contact with unit 3+4 is conformable. Between 145 m and 160 m depth the unit is truncated by the LGM unconformity D1/2. The eroded upper end

of the unit forms a plateau at 145 m. The basal subsequence is internally subdivided in its upper part by four reflectors fading with water depth. Several isolated patches between 135 m and 140 m depth are most possibly erosional remnants of the system. The unit was deposited during the interglacial OI stage 5. The unit conformably overlies an erosional hiatus traced by a pronounced reflector D5/6.

*Unit 6:* The flat wedge-shaped unit is erosionally truncated at 164 m depth by the strong reflector D5/6. On average, the package is about 2.5 m thick with a maximum of 4 m around 190 m depth. The sequence was deposited during the regressive and sea-level lowstand of OI stage 6 and, thus, comparable to the sediments of unit 3+4.

*Unit 7:* The unit reaches a maximum thickness of 5 m at 135 m water depth and is correlated to OI stage 7. Between 140 m and 160 m the unit is erosionally truncated by D 5/6 and D 1/2. Consequently, the more homogenous lower part of the unit is partly overlain by units 6, 5, and 1.

*Unit 8+9+10:* Due to limited penetration depth, units related to isotope stages 8, 9, and 10 are not clearly identifiable, as only relative faint reflections of their limiting unconformities are visible. If the assignment is correct, OI stage 8 sediments would be wedged in between the overlying unit 7 and the underlying unit (OI=9?) with an erosional truncation at 165 m depth. These assumed OI 9 sediments are partly eroded (165-185 m) and are covered by OI stage 7 sediments.

*Sequence stratigraphy:* The six units related to Middle Pleistocene and Holocene OI stages are arranged into three depositional sequences A (1, 3+4, 5), B (6, 7), and C (8+9+10) representing the last three glacial/interglacial sea-level changes. Each depositional sequence represents a change of sea level in the course of glacial-interglacial periods. However, it was not possible to clearly identify regressive, lowstand, transgressive, and highstand systems tracts *sensu stricto*.



The depositional units within the sequences A, B, and C share similar geometric shapes. The deposits of sea-level highstands, i.e., that accumulated during OI stages 1, 5, and 7, form thicker sedimentary bodies compared to those of lowstands. Highstand units are erosionally truncated during subsequent sea-level falls. The deposits of the regressive periods during oxygen isotope stages 3+4, and 6 are wedged in between the highstand deposits. These units are much thinner and their accumulation maxima are located in greater water depth. They are erosionally truncated between 195 m and 165 m indicating a shift of the depositional centers and strong erosion probably occurring at the respective lowest sea level of each regressive stage.

### **Shelf Channels**

Numerous sediment filled, v-shaped channels were observed in the Huacho basin at water depths of 140 m (Figure 8). They record several phases of erosion and sedimentation. The channels are 15 m to 20 m deep, about 500 m wide and have a narrow bottom approximately about 100 m in width. The lateral spacing between channels is about 1 to 2 km. The channel fills of the four uppermost channels are covered by a very thin veneer of recent deposits.

*Interpretation:* These channels with their cut and fill structures and lack of typical submarine levee structures are likely formed under subaerial conditions during the LGM sea-level lowstand or earlier lowstands and may be connected to the Río Fortaleza and Río Pativilca. This interpretation requires considerably subsidence of the coastal section ( $140\text{ m} + 25\text{ m} = 165\text{ m} = 45\text{ m}$  subsidence).

### **Slope Channels**

Another type of filled and open channels was observed in water depths between 300 to 600 m (Figures 2 and 9). A detailed bathymetric survey at the seaward margin of the transition between the Huacho and the Pisco basins (Figures 2 and 9) revealed 6 up to 50 m deep channels. The larger channels are bordered by up to 25 m high levees. The smaller channels of about 5 m depth are filled with sediments, whereas the three deeper channels have only

minor fills at their bottoms. The channels run more or less straight and roughly perpendicular to the slope. A few meter-thick transparent layer covers sediment filled channels and the seafloor in between. Channels of this type are the only ones at the investigated sections.

*Interpretation:* Slope gullies and small channels at the slope of shelf basins are interpreted as sediment conduits for downslope sediment transport (Field et al., 1999; Spinelli and Field, 2001). The channels in the Huacho/Pisco basin are partly filled and seem to be presently inactive. The surface reflector of the open channels can be correlated to the dated first pronounced subbottom reflector of profile 41 representing the time of intensified winnowing between 6 and 10 ky BP (Suess et al., 1987). The thin Holocene sediment cover above this reflector disintegrates downslope into mudwaves and disappears nearly completely in the slope position of the open channels. Therefore, incision of channels and deposition of levees must have taken place prior to the formation of the pronounced reflector (i.e., before 6-10 BP). We assume, that the channel system was active during the ~120 m LGM sea-level lowstand and the subsequent sea-level rise until about 10 ky BP. These channels seem to be the uppermost part of a much greater system that feeds several larger turbidite channels coalescing into a canyon in a water depth of about 2500 m that runs down towards the Peru trench (Hussong et al., 1988; Suess et al., 1990).

## **Faults**

At the sharp southern end of the Sechura-Salaverry basin, a series of faults associated with deformed strata dissects the sedimentary slope sequences in a water depth of about 200 to 400 m (Figure 10). Proper orientation of the fault planes is not possible, as individual faults could not be correlated at crossing profiles. However, an angle of about 150° is suggested by the general pattern of neighboring profiles. Deformation has sharply offset the upslope section and bended the subbottom reflectors at the downslope side forming a succession of stepped half-grabens. The complete 50 m thick dissected and deformed package is wrapped by sediments that nearly have leveled the former relief. Upslope sections of the steps are

superficially eroded and marked by high-reflectivity surfaces. This erosion is most probably caused by the undercurrent that turns around the platform edge towards the coast (Shaffer, 1982). The distinct surface reflector indicates coarser material at the sediment surface and may be a result of a longer lasting period of winnowing. As reflectors could not be traced from one plateau to the neighboring one, so the reflectors could not be correlated with a dated sequence. The main period of tectonic displacement is marked by thickening of sedimentary units, especially at the upslope sections of the step-like plateaus. This “additional package” has a subbottom depth of 10 m. With the assumption of similar sedimentation rates as in the mud-lens (Suess et al., 1987) the main displacement is of Late Pleistocene age.

*Interpretation:* The stepwise disruption of the slope is interpreted to be a result of creep movements and beginning sliding of the originally undeformed stratified sediment package possibly triggered by earthquakes. Lee and Chough (2001) discuss the initiation of creep movements along weak incompetent sedimentary layers (Sea of Japan) and the development into downslope sliding and finally slumping with time (slope failure). The observed creep movements off Peru appear to have momentarily ceased as the former relief is leveled. Alternatively, the location of these synsedimentary normal faults at the steep outer edge of the Chimbote platform may be caused by a larger scale fault system that is responsible for the offset between the protruding shallow platform and the more gentle slope gradient of the Huacho basin ‘upper slope lens’.

### **Deformed strata**

Slope parallel synsedimentary deformation was mapped in numerous profiles of the Huacho basin (Figures 4, 5, and 7; see inset of Figure 2). Below the recent smooth sediment surface older strata are bent downwards in typical u-shaped some meters deep troughs. Individual troughs could be traced over a distance of 50 km (see inset of Figure 2).

*Interpretation:* Downward bending of sediments is thought to be caused by extension causing u-shaped deformation of the sediments of the upper slope lens. The frequent number and the

slope-parallel positions of the features suggests a large scale system of conjugated downthrown faults. The fault system appears to result from general coastal uplift. The exact age of the extensional event cannot be determined. The leveling of the resulting depressions postdates unconformity D 1/2 and consequently deformation is older than the LGM.

## Summary

Deployment of the improved high-resolution sediment echosounding systems SEL 96 and SES 2000 enabled a closer look at the Middle to Late Pleistocene/Holocene prograding depositional sequences of the Peruvian shelf and upper slope basins. Our main conclusions are:

1. The complex current system with its high variability is one major factor that determines the depositional pattern.
2. The widespread mudwaves between 250 and 400 m water depth are formed by the Peru undercurrent.
3. Large parts of the Chimbote platform north of 10°30'S are covered by a phosphatic hardground.
4. The currently inactive channel system is a result of active downslope sediment transport during lowered sea-level. During lowstands small channels feed a large channel/canyon system entering the Peru deep-sea trench.
5. Normal faults and deformed strata due to creep movements indicate beginning slope failure along relative steep shelf slopes. Smaller scale u-shaped deformation of strata suggests extensional movements.
6. The identified depositional sequences A, B, and C are the result of the last three glacial-interglacial sea-level cycles from Mid Pleistocene to Holocene times. Sequences were stratigraphically correlated with to oxygen isotope stages 1 to 7.

7. The depositional sequences appear to be starved due to overall low sediment supply and the dynamics of the Peru undercurrent. The definition of systems tracts was not possible.

### **Acknowledgements**

The authors would like to thank the shipboard scientific party, officers, and crew of R/V SONNE for their collaboration during cruise SO-147 “Peru-Upwelling”. Especially, Anja Wolf, Katja Schaber, and Bert Rein are thanked for their commitment controlling the SES/SEL systems during countless hours at night, when most of the profiles were acquired. Thoughtful comments of ... improved earlier versions of this manuscript. The financial support by BMBF grant 03G0147A is gratefully acknowledged.

### **References**

- Arthur, M. A., Dean, W. E. and Laarkamp, K., 1998, Organic Carbon Accumulation and Preservation in Surface Sediments on the Peru Margin, *Chemical Geology* **152**(3-4): 273-286.
- Bard, E., Hamelin, B. and Fairbanks, R. G., 1990, U/Th Ages Obtained by Mass Spectrometry in Corals from Barbados Sea Level During the Past 130,000 Years, *Nature* **346**: 456-458.
- Bassinot, F. C. et al., 1994, The Astronomical Theory of Climate and the Age of the Brunhes-Matuyama Magnetic Reversal, *Earth and Planetary Science Letters* **126**: 91-108.
- Benavides-Cáceres, V., 1999. Orogenic Evolution of the Peruvian Andes: The Andean Cycle. In: Skinner, B. J. (Editor), *Geology and Ore Deposits of the Central Andes*. Society of Economic Geologists, pp. 61-107.

- Brodie, I. and Kemp, A. E. S., 1995a, Pelletal Structures in Peruvian Upwelling Sediments, *Journal of the Geological Society of London* **152**: 141-150.
- Brodie, I. and Kemp, A. E. S., 1995b. Variation in Biogenic and Detrital Fluxes and Formation of Laminae in Late Quaternary Sediments from the Peruvian Coastal Upwelling Zone. *Marine Geology* **116**: 385-398.
- BSH, 2002, Federal German Hydrographic Service: Bathymetric Data, <http://www.bsh.de/Surveying/Bathymetry/Bathymetry.htm>.
- Burnett, W. C. et al., 2000. U-Series,  $^{14}\text{C}$ , and Stable Isotope Studies of Recent Phosphatic "Protocrusts" from the Peru Margin, Marine Authigenesis: From Global to Microbial, SEPM Special Publication No. 66, pp. 163-183.
- Clark, P., Mitrovica, J., Milne, G. and Tamisiea, M., 2002, Sea Level Fingerprinting as a Direct Test for the Source of Global Melt Water Pulse 1a, *Science* **295**: 2438-2441.
- Cronin, T. M., 1999. Principles of Paleoclimatology. Perspectives in Paleobiology and Earth History. Columbia University Press, New York, 560 pp.
- De Vries, T. J., 1998, Oligocene Deposition and Cenozoic Sequence Boundaries in the Pisco Basin (Peru), *Journal Of South American Earth Sciences* **11**(3): 217-231.
- Field, M. E., Gardner, J. V. and Prior, D. B., 1999, Geometry and Significance of Stacked Gullies on the Northern California Slope, *Marine Geology* **154**: 271-286.
- Flood, R. D., Shor, A. N. and Manley, P. L., 1993. Morphology of Abyssal Mudwaves at Project Mudwaves Sites in the Argentine Basin. Deep-Sea Research. Part II: Topical Studies in Oceanography, **40**: 859-888.
- Fossing, H. et al., 1995, Concentration and Transport of Nitrate by the Mat-Forming Sulphur Bacterium *Thioploca*, *Nature* **374**: 713-715.
- Gallardo, V. A., 1977, Large Benthic Microbial Communities in the Sulfide Biota under the Perú-Chile Subsurface Countercurrent, *Nature* **268**: 331-332.

- Grant, J. A. and Schreiber, R., 1990, Modern Swathe Sounding and Sub-Bottom Profiling Technology for Research Applications: The Atlas HYDROSWEEP and PARASOUND Systems, *Marine Geophysical Researches* **12**: 9-19.
- Halpern, D., 2002, Offshore Ekman Transport and Ekman Pumping Off Peru During the 1997-1998 El Niño, *Geophysical Research Letters* **29**: 19-1 - 19-4.
- Hampel, A., 2002, The Migration of the Nazca Ridge Along the Peruvian Active Margin: A Re-Evaluation, *Earth and Planetary Science Letters* **NN**: NN.
- Hill, E. A. et al., 1998. Eastern Ocean Boundaries. In: Robinson, A. R. and Brink, K. H. (Editors), *The Sea. The Global Coastal Ocean. Regional Studies and Syntheses*, **11**. Wiley, New York, pp. 29-67.
- Hussong, D. M., Reed, T. B. I. and Bartlett, W. A., 1988. Seamarc II Sonar Imagery and Bathymetry of the Nazca Plate and Peru Forearc, ODP Leg 112. In: Suess, E. et al. (Editors). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Part A: Initial Reports*, **112**, pp. 125-130.
- Kemp, A. E. S., 1990. 4. Sedimentary Fabrics and Variation in Lamination Style in Peru Continental Margin Upwelling Sediments. In: Suess, E., von Huene, R. et al., (Editors), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **112**, pp. 43-53.
- Krissek, L., A., Scheidegger, K. F. and Kulm LaVerne, D., 1980, Surface Sediments of the Peru-Chile Continental Margin and the Nazca Plate, *Bulletin of the Geological Society of America* **91**: 321-331.
- Kudraß, H. R., and Cruise Participants, 2000. Cruise Report SO-147 "Peru-Upwelling". Valparaiso 29.05.2000 - Callao 03.07.2000, Federal Institute for Geoscience and Natural Resources, Hannover.

- Lee, S. H. and Chough, S. K., 2001, High-Resolution (2-7 KHz) Acoustic and Geometric Characters of Submarine Creep Deposits in the South Korea Plateau, East Sea, *Sedimentology* **48**: 629-644.
- Nittrouer, C. A., 1999, Strataform: Overview of Its Design and Synthesis of Its Results, *Marine Geology* **154**(1-4): 3-12.
- Nixon, S. and Thomas, A., 2001, On the Size of the Peru Upwelling Ecosystem, *Deep-Sea Research I* **48**: 2521-2528.
- Rein, B. and Sirocko, F., in prep., N.N., *N.N.*
- Schulz, H. N. et al., 1999, Dense Populations of a Giant Sulfur Bacterium in Namibian Shelf Sediments, *Science* **284**: 493-496.
- Shaffer, G., 1982, On the Upwelling Circulation over the Wide Shelf Off Peru: 1. Circulation, *Journal of Marine Research* **40**(2): 293-314.
- Soler, P. and Bonhomme, M. G., 1990. Relation of Magmatic Activity to Plate Dynamics in Central Peru from Late Cretaceous to Present. In: Kay Suzanne, M. and Rapela Carlos, W. (Editors), *Plutonism from Antarctica to Alaska*. Geological Society of America, Special Paper 241, pp. 173-192.
- Spinelli, G. A. and Field, M. E., 2001, Evolution of Continental Slope Gullies on the Northern Californian Margin, *Journal of Sedimentary Research* **71**(2): 237-245.
- Strub, P. T., Mesias, J. M., Montecino, V., Rutlant, J. and Salinas, S., 1998. Coastal Ocean Circulation Off Western South America. In: Robinson, A. R. and Brink, K. H. (Editors), *The Global Coastal Ocean*. Wiley, New York, pp. 273-314.
- Suess, E. (Editor), 1992. Fs Sonne - Fahrtbericht SO78 Peruvent: Balboa, Panama - Balboa, Panama, 28.2.1992-16.4.1992. Geomar Reports, 14, Kiel, Federal Republic of Germany.
- Suess, E., Kulm, L. D. and Killingley, J. S., 1987. Coastal Upwelling and a History of Organic-Rich Mudstone Deposition Off Peru. In: Brooks, J. and Fleet, A. J. (Editors),



- Marine Petroleum Source Rocks. Geological Society Special Publication, 26, pp. 181-197.
- Suess, E. and Thiede, J., 1983. Coastal Upwelling. It's Sediment Record Part A: Response of the Sedimentary Regime to Present Coastal Upwelling. Plenum Press, New York, 604 pp.
- Suess, E., von Huene, R. and al., e., 1988. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports 112, College Station, Texas, 1015 pp.
- Suess, E., von Huene, R. and al., e., 1990. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 112, College Station, Texas, 738 pp.
- Thiede, J. and Suess, E., 1983. Coastal Upwelling, It's Sediment Record Part B: Sedimentary Records of Ancient Coastal Upwelling. Plenum Press, New York, London, 610 pp.
- Thornburg, T. and Kulm, L. V. D., 1981. Sedimentary Basins of the Peru Continental Margin: Structure, Stratigraphy, and Cenozoic Tectonics from 6°S to 16°S Latitude. In: Kulm, L. V. D., Dymond, J., Dasch, E. J., Hussong, D. M. and Roderick, R. (Editors), Nazca Plate: Crustal Formation and Andean Convergence. Geological Society of America Memoir, 154, pp. 393-422.
- von Huene, R. and Scholl, D. W., 1991, Observations at Convergent Margins Concerning Sediment Subduction, Subduction Erosion, and the Growth of Continental Crust, *Reviews of Geophysics* 29(3): 279-316.
- von Huene, R., Suess, E. and Scientists, L. S., 1988, Ocean Drilling Program Leg112, Peru Continental Margin: Part 1, Tectonic History, *Geology* 16: 934-938.
- Wefer, G., Heinze, P. and Suess, E., 1990. Stratigraphy and Sedimentation Rates from Oxygen Isotope Composition, Organic Carbon Content, and Grain-Size Distribution at the Peru Upwelling Region; Holes 680b and 686b. In: Suess, E., von Huene, R. and al.,(Editors) Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 112, pp. 355-367.

- Wunderlich, J., 2000, Underwater Acoustics - Cruise So147 "Peru Upwelling", <http://www-nt.e-technik.uni-rostock.de/~wwwhydro/english/projects/peru.html>.
- Wunderlich, J. and Wendt, G., 2000. SES / SEL Sedimentechosounder -- High Resolution Echosounding at SO-147. In: Kudraß, H. R. et al., (Editors), Cruise Report SO-147 "Peru-Upwelling". Valparaiso 29.05.2000 - Callao 03.07.2000. Federal Institute for Geoscience and Natural Resources, Hannover, pp. 12-17.
- Zúñiga-Rivero, F., Keeling, J. A. and Hay-Roe, H., 1998a, Peru's Coastal Basins-1. Attractive Potential Seen in 10 Sub-Basins Off Peru, *Oil & Gas Journal* 96(36): 117-122.
- Zúñiga-Rivero, F., Keeling, J. A. and Hay-Roe, H., 1998b, Peru's Coastal Basins-3. Oil, Gas Potential in Shallow Water: Peru's Continental Shelf Basins, *Oil & Gas Journal* 96(46): 92-96.

**Figure 1:**

Regional setting of the study area off Peru. Names of coastal basins: S = Sechura-Salaverry Basin, H = Huacho Basin, P = Pisco Basin. Names of slope basins: T = Trujillo Basin, L = Lima basin, PA = Paracas basin. The Inner Ridge separates the coastal basins from basins on the continental slope (modified after Zúñiga-Rivero et al. 1998a).

**Figure 2:**

HYDROSWEET-bathymetry combined with GEODAS/NOAA (1994) data set between 9°S and 14°S. Bold lines show high-resolution sediment echosounder profiles discussed in this paper. Dots indicate all sampling stations of cruise SO-147. Inset gives positions of fault crossings along profiles (deformed sediments) at the upper slope lens. Note P124 with synsedimentary normal faults (see Figure 10) due to beginning slope failure. Rectangles at latitude 11°30'S mark detailed survey area of channels at the shelf edge (see Figure 8). Hatched areas indicate extension of observed mudwave fields.

**Figure 3:**

General oceanographic setting of the Peruvian coast with the eastern ocean boundary system and associated upwelling. OMZ = oxygen minimum zone, ET = Ekman transport. Prevailing seaward winds induce seaward Ekman transport of upper 20-30 m of water resulting in upwelling of cooler nutrient rich waters from middepth (not to scale, modified after Hill et al. 1998).

**Figure 4:**

Topmost recent sediment layer (blue color) disintegrates downslope into undulating mudwaves (Sechura-Salaverry basin, P30, between 78°11,64'W/11°49,27'S and 78°14,44'W/10°50,42'S). Crests of mudwaves run likely slightly oblique to the depth

contours. Note buried fossil mudwaves of OI stage 3/4 in about 5 m subbottom depth marked with red stippled lines. Double arrow indicates deformed sediments caused by extensional stress. Lower double reflector marks the unconformity between oxygen isotope stage 4 and 5 sediments.

**Figure 5:**

Profile across the inner part of the Chimbote platform. The rugged highly reflective microtopography (at left) is covered by an extensive hardground (Sechura-Salaverry basin, P045, between 78°38,33'W/10°14,75'S and 78°17,14'W/10°03,24'S). At right profile shows stacked depositional sequences prograding seaward onto the platform. See text for discussion of erosionally truncated acoustic units a, b, and c. Inset with enlarged view of topmost seismic record: the upper hard reflection (yellow) is caused by a gravel sheet (box corer 28KG) below a very thin mud layer; wood recovered from the gravel layer sediments is 10420 ± 255 years BP old (conventional <sup>14</sup>C age).

**Figure 6:**

Mud-lens off Callao with the position of core 106KL (Pisco basin, Profile P10, between 77°40,62'W/12°02,87'S at left and 77°41,47'W/12°03,09'S at right). AMS <sup>14</sup>C age model of 106KL (Rein et al., in prep.) enables dating of hard subbottom reflectors. Inset with composite profile 217/218/219 illustrates the lens-shape of the deposit. For orientation of intersecting profiles see figure 2.

**Figure 7:**

Prograding depositional sequences of the 'upper slope lens' presented in a composite record of the two lines P139 and P140 (Huacho basin, P139/P140, between 11°03,91'S/78°04,76'W (at left side) and 11°01,50'S/77°52,38'W (at right); note corner between the two profiles

generating an artificial shelf edge). Numbers indicate assigned oxygen isotope stages named unconformities. Enlarged inset gives oxygen isotope stages of ODP Hole 680B (11°03,90'S/78°04,67'W , 252 m water depth) projected to scale at its position on line P139. Note extensional structure prior to deposition of stage 1 sediments. Oxygen isotope curve and isotope stages after Bassinot et al. (1994).

**Figure 8:**

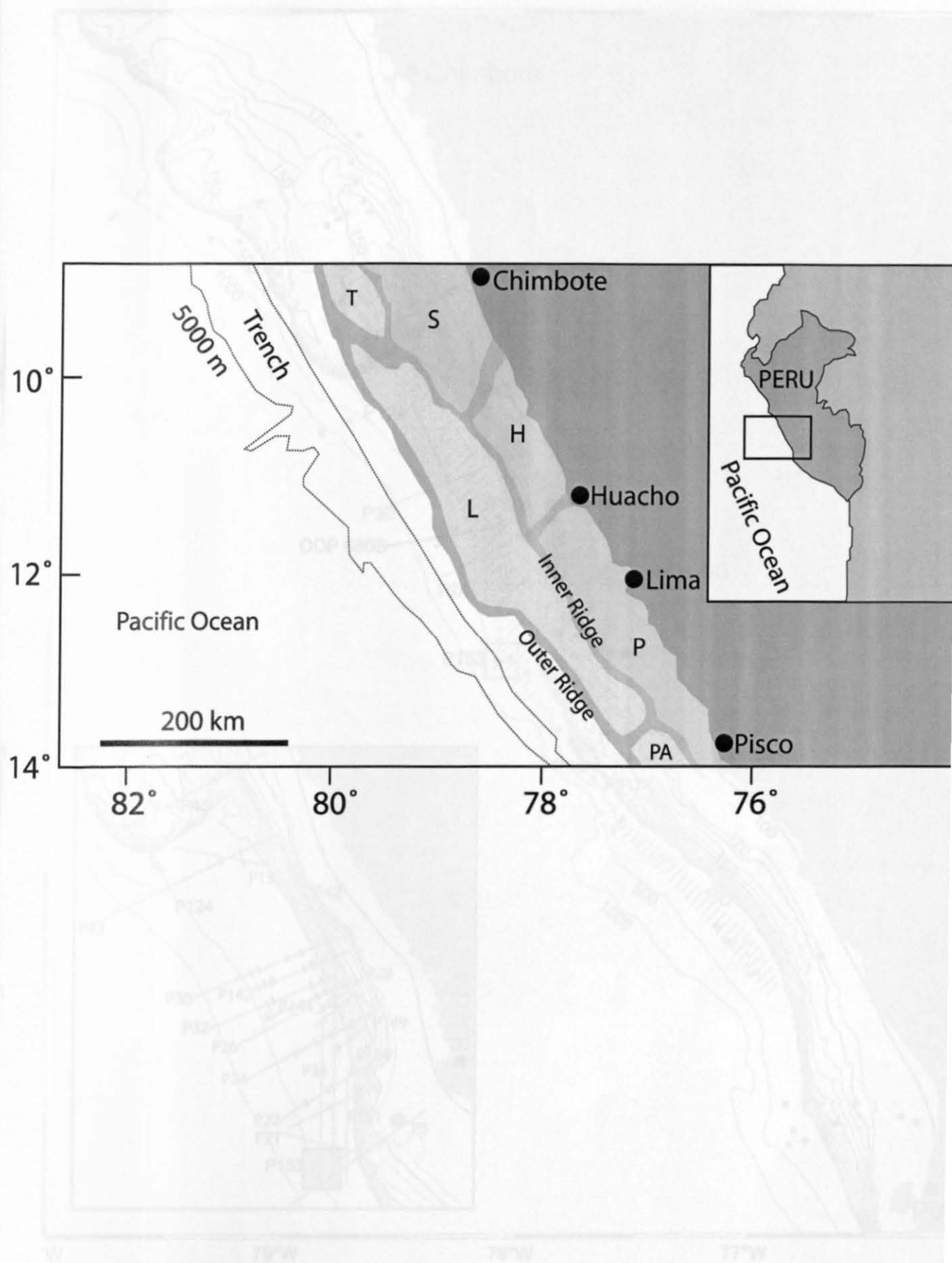
Series of incised channels filled with sediment (Sechura-Salaverry basin, line P42, between 78°08,26'W/10°35,48'S at right and 78°12,32'W/10°27,37'S at left). Position is about 25 km off the present coastline, where modern Río Pativilca and Río Fortaleza enter the Pacific Ocean. Uppermost hard reflector is due to winnowing or non-deposition between 6 and 10 ky BP. Correlation of lower reflectors is ambiguous.

**Figure 9:**

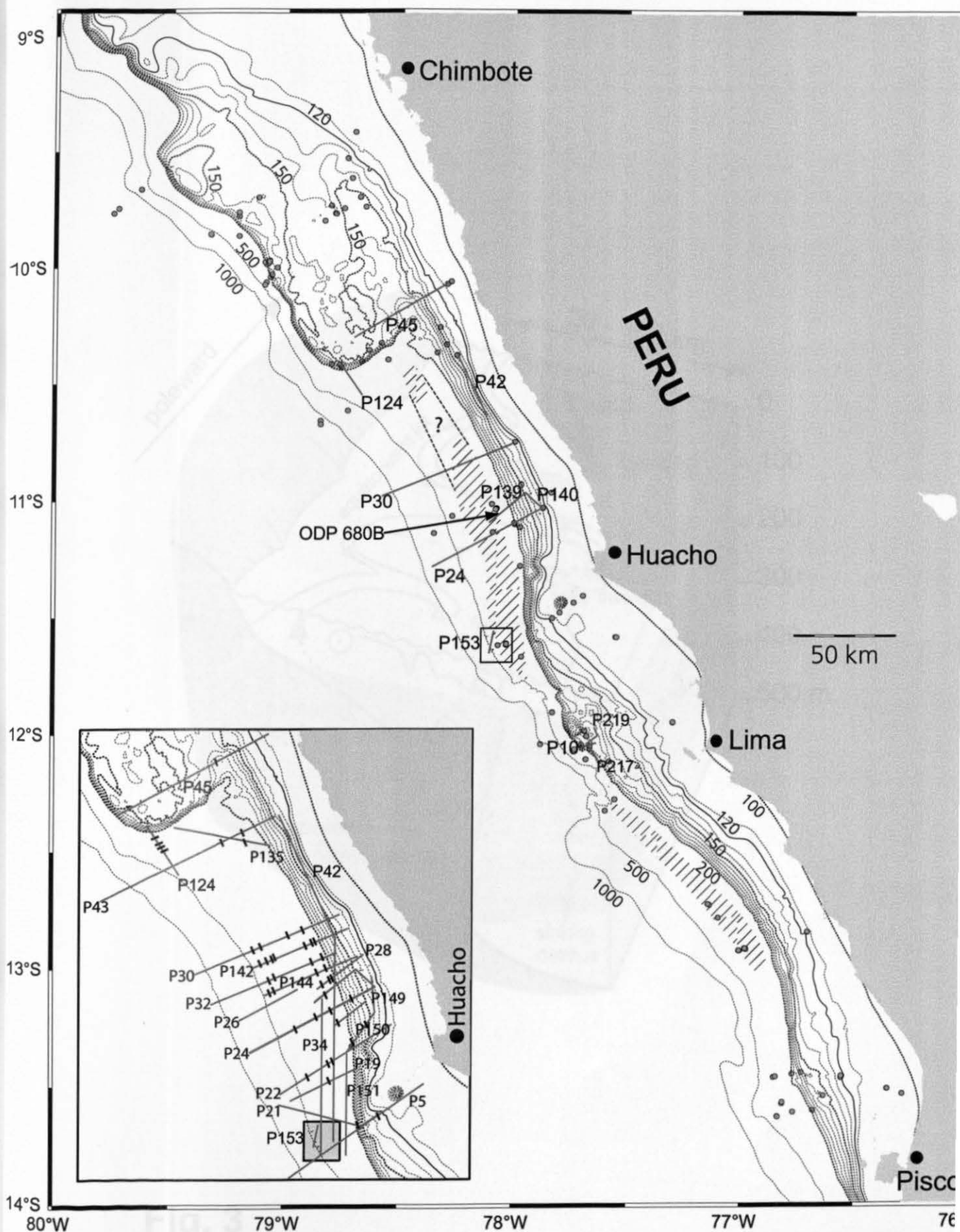
Series of channels cutting downslope into the shelf edge (Sechura-Salaverry basin, line P153, between 78°04,38'W/11°33,06'S at left and 78°05,07'W/11°37,56'S at right). Smaller channels are filled with sediment. The inset with the color coded bathymetric map (Figure 2) illustrates the fairly straight path of the channels and the position of line P153. Red stippled line corresponds to the 6 / 10 Ky BP winnowing interval (Suess et al., 1987).

**Figure 10:**

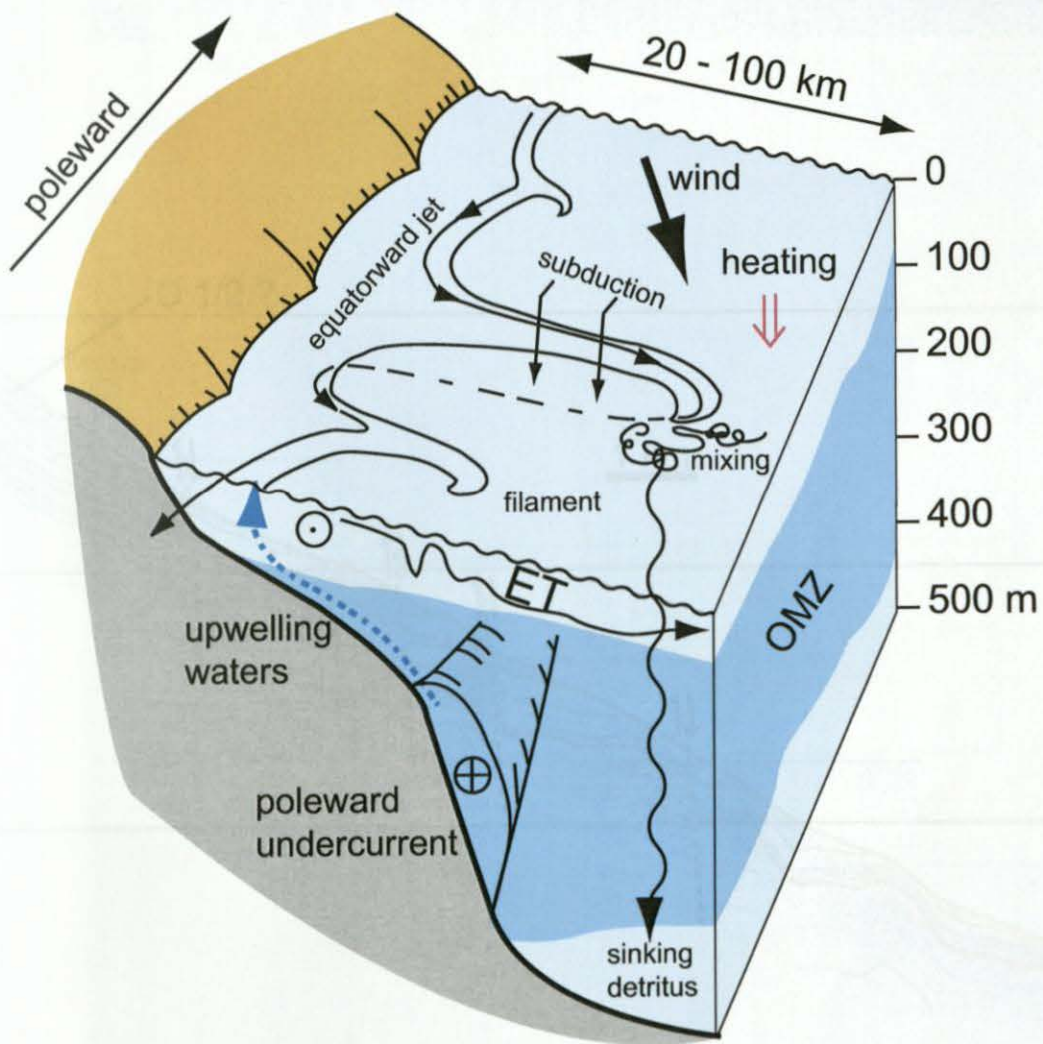
Synsedimentary normal faults and deformed strata at the southern flank of the Chimbote platform (Sechura-Salaverry basin, P124, between 78°39,68'W/10°32,69'S at left and 78°44,34'W/10°25,48'S at right). Creep movements along the steep southern flank of the Chimbote platform indicate beginning slope failure. The marked subbottom reflector (stippled) probably did not originate at the same time. In parts it likely corresponds to the LGM (D1/2) erosional discontinuity.



**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**



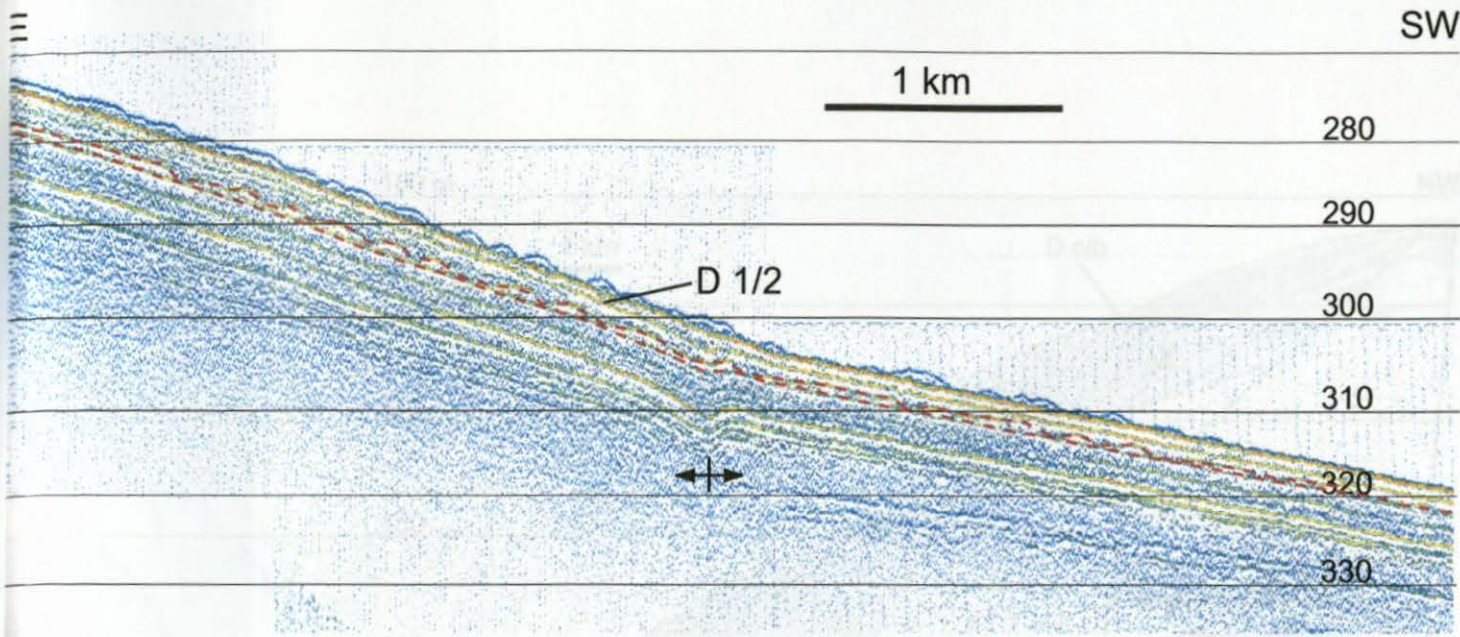


Fig. 4

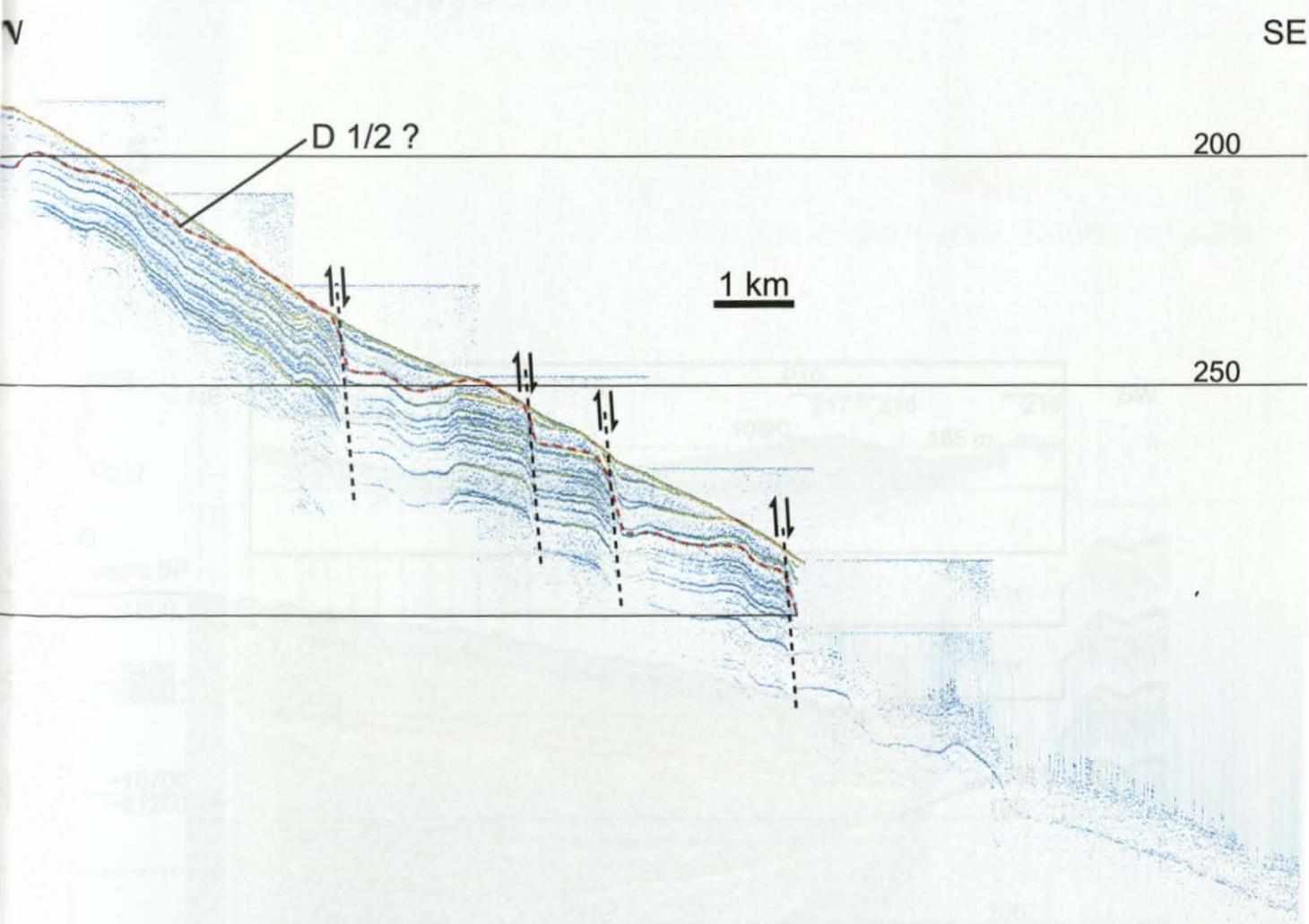
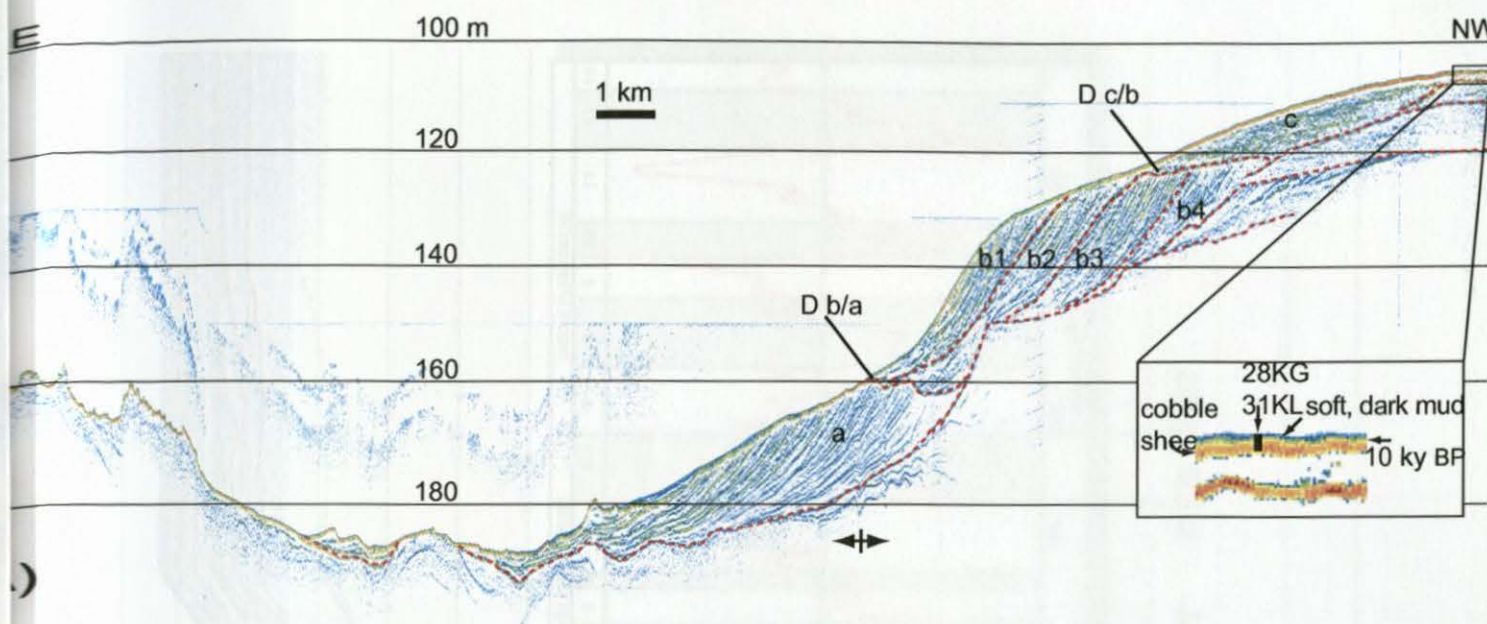
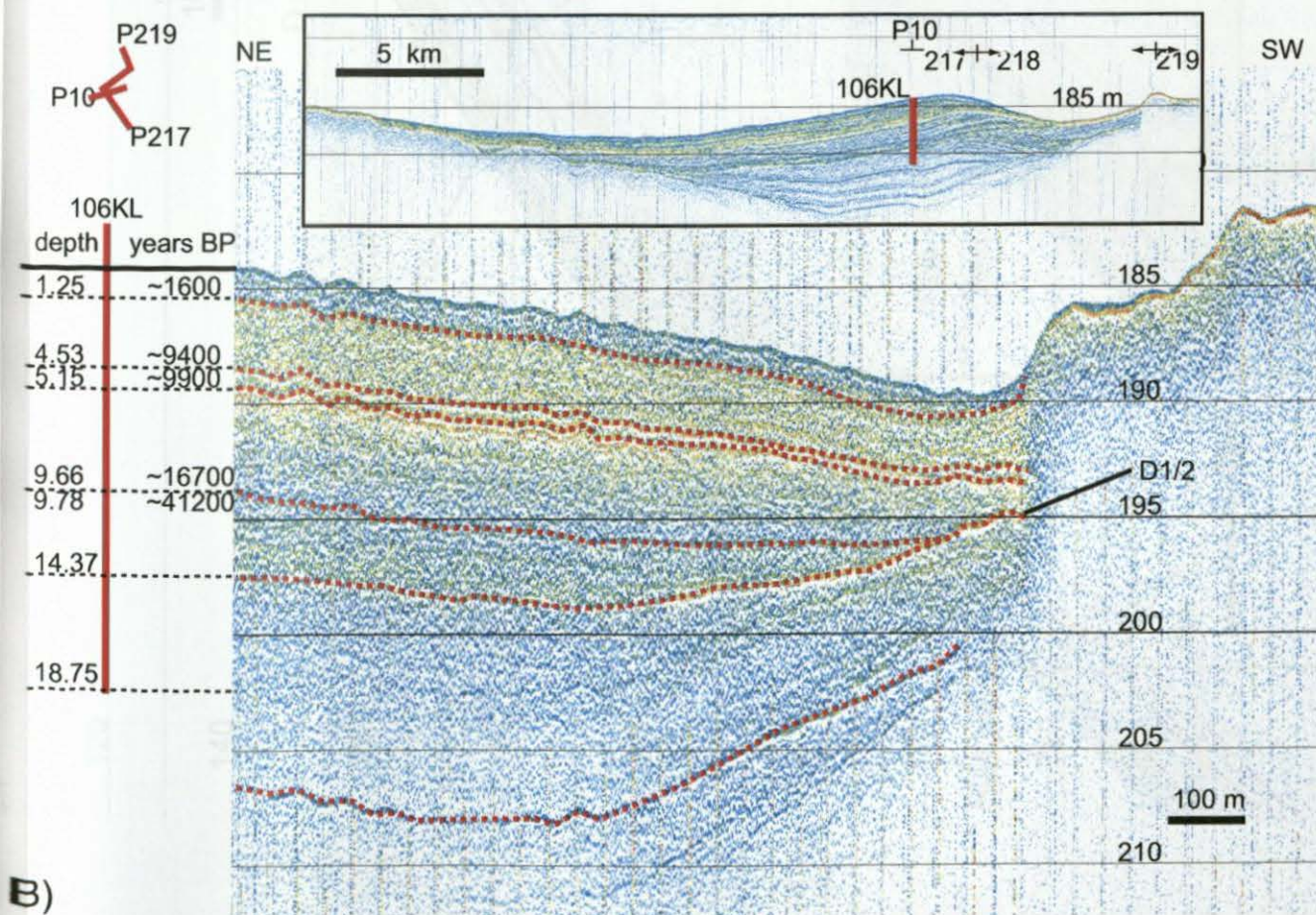


Fig. 10





**Fig. 5**

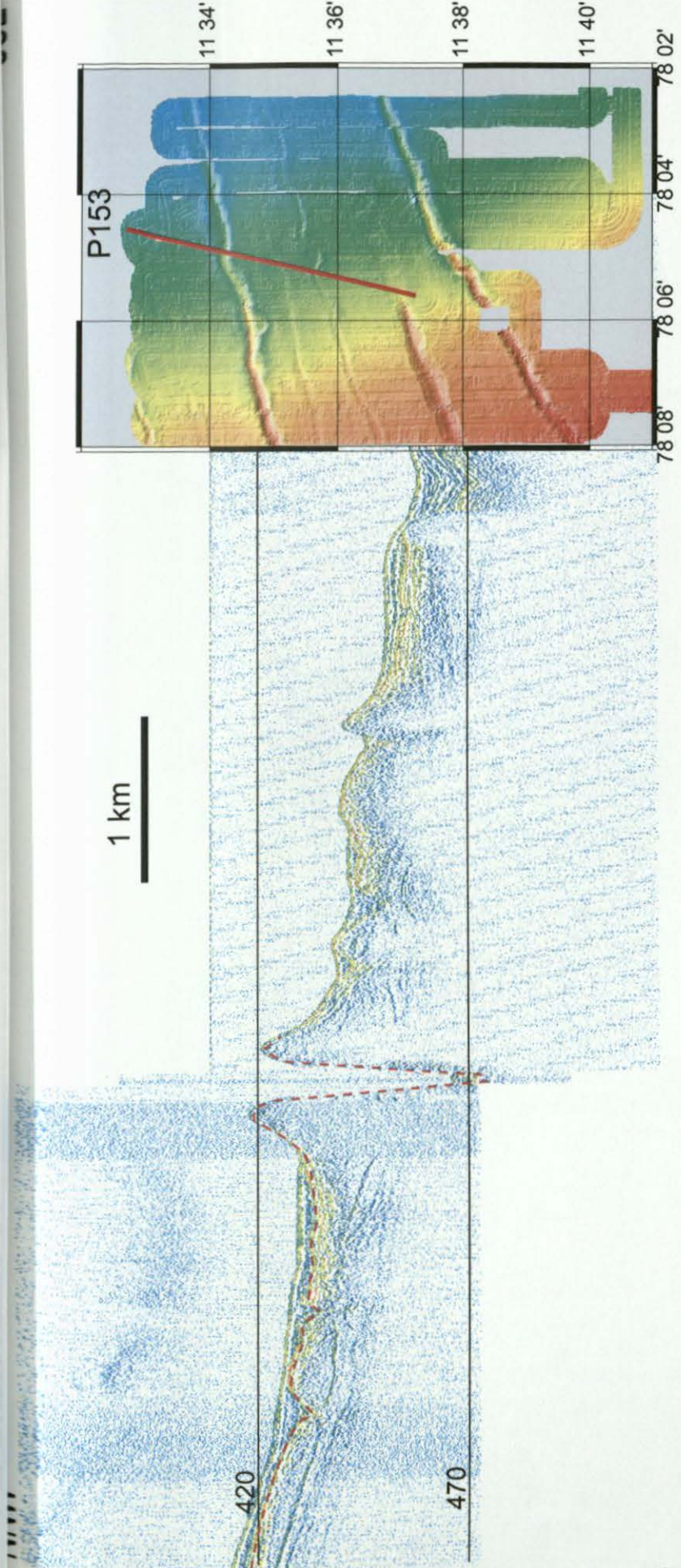


**Fig. 6**







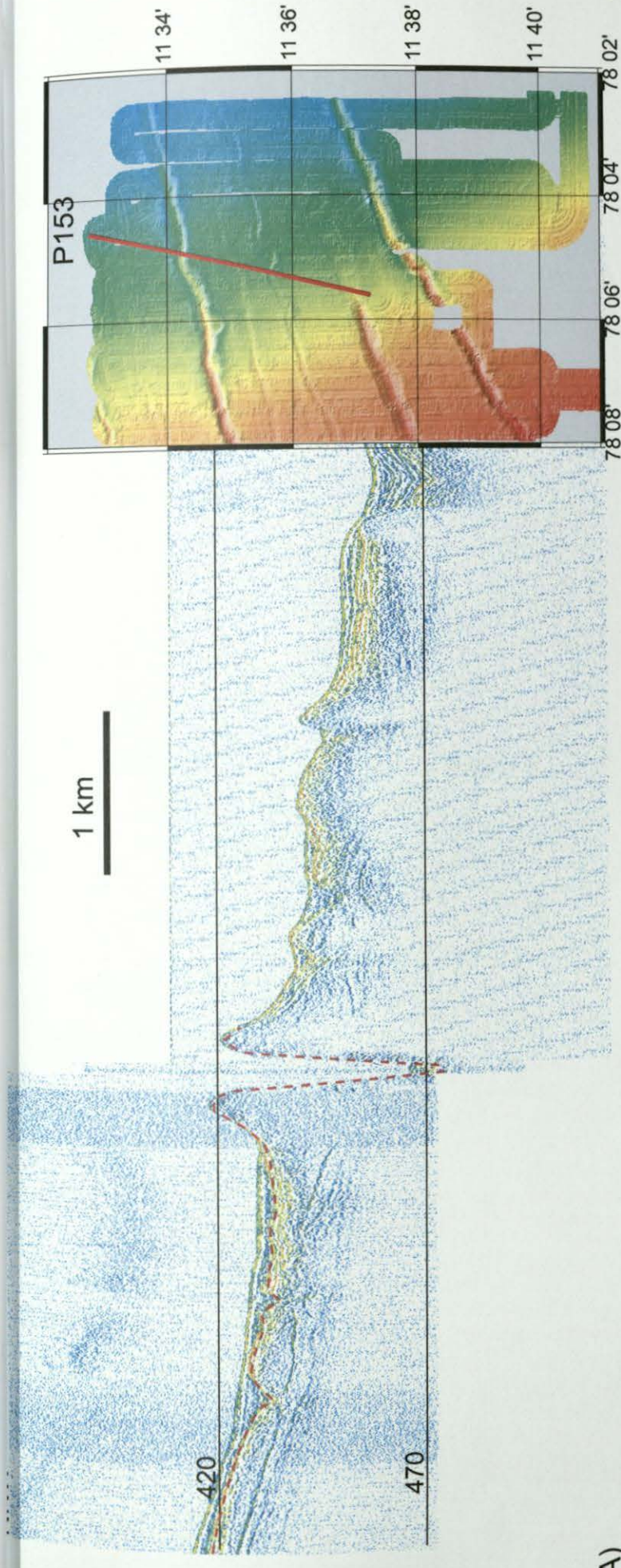


A)

Fig. 8

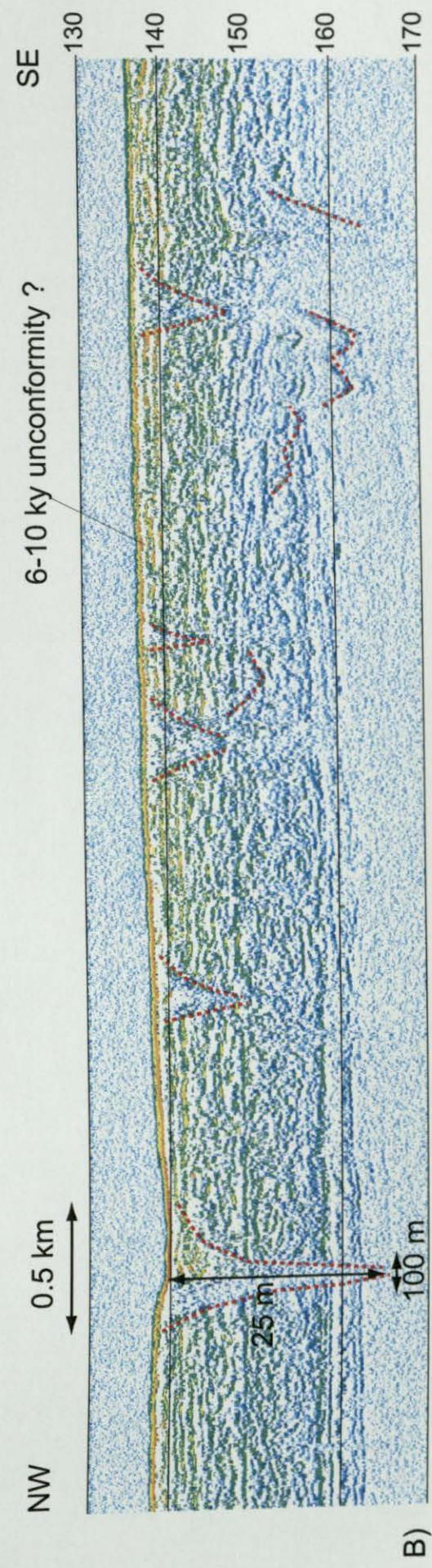






A)

Fig. 8



B)

Fig. 9





# Regionale Unterschiede der Phosphogenese in den Oberflächensedimenten vor Peru

## C. Kriete

### Zusammenfassung

*In den Oberflächensedimenten vor Peru können anhand von Sediment- und Porenwasser-Profilen drei verschiedene diagenetische bzw. phosphogenetische Regimes unterschieden werden. Die küstennahen Schelf-Sedimente zwischen 11° und 14°S weisen nur geringe P-Gehalte bis 0,5%  $P_2O_5$  auf, sind durch hohen organischen und detritalen Eintrag geprägt und weisen ein anoxisches Porenwassermilieu auf. Phosphogenese spielt nur eine untergeordnete Rolle.*

*Die Sedimente des oberen Kontinentals bei 11° bis 14°S sowie die küstennahen Sedimente des Schelfplateaus bei 9° bis 11°S sind charakterisiert durch erhöhte, oft in Lagen auftretende Gehalte an Phosphor und sehr hohe Gehalte an organischen Material. Im Porenwasser tritt eine oxisch-suboxisch-anoxische Übergangszone auf. Die Ausbildung des Eisen-Redox-Zyklus in dieser Zone und das über Adsorptions- und Desorptionsprozesse daran gekoppelte Phosphat spielen vermutlich bei der Präzipitation von den Apatit-angereicherten Lagen eine wesentliche Rolle.*

*Der obere Kontinentals des Plateaus bei 9° bis 10°30'S steht unter dem Einfluss der hohen Strömungsgeschwindigkeit des Peru-Undercurrent. Die calciumreichen und carbonatischen Sedimente unterliegen daher starkem Winnowing. Die P-Gehalte sind hoch bis sehr hoch (bis zu 15%  $P_2O_5$ ). Trotz durchgehend oxischen Milieus gibt es Anzeichen für nur sehr geringen Abbau von organischem Material. Gelöstes Phosphat im Porenwasser kann durch pH-bedingte Auflösung von Fischresten (Hydroxylapatit) erklärt werden. Die Abnahme des gelösten Phosphats mit zunehmender Tiefe zeigt die Bildung von Apatit durch Wachstum von Phosphoritkrusten oder Bildung eines Apatit-Zements an. In diesen  $CaCO_3$ -reichen Sedimenten spielt vermutlich die diagenetische Apatitbildung gegenüber der authigenen Apatitpräzipitation eine größere Rolle.*

## 1. Probenmaterial und Analytik

Für die anorganisch-geochemische Analytik wurden an Bord von 25 Multicorer-Kernen sowie 4 Schwerelot- und 3 Kastenlot-Kernen Porenwässer und Sedimentpresslinge gewonnen. Insbesondere von den Multicorern wurden in kurzen Abständen Teilproben entnommen: 0-1 cm in 0,5cm-Schritten, 1-10 cm in 1cm-Schritten, darunter in 2cm-Schritten.

Alle Porenwasserproben wurden umgehend auf die physikalisch-chemischen Parameter Redoxpotential, Leitfähigkeit bzw. Salinität, pH-Wert, Sulfidgehalt und innerhalb von 24 h mittels Ionenchromatographie auf Anionen (Sulfat, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Fluorid, Bromid, Carbonat) analysiert. Von der Arbeitsgruppe des ICBM wurden an etlichen Kernen außerdem Ammonium, Alkalinität, Silikat und Phosphat im Porenwasser photometrisch bestimmt. Zu den Details der Porenwassergewinnung und on-board-Analytik siehe Fahrtbericht SO147 Peru Auftrieb.

In den Porenwässern wurden mittels ICP-OES die Haupt- und Spurenelemente bestimmt. Die Ergebnisse der ionenchromatographischen Carbonatbestimmung korrelieren sehr gut mit den Alkalinitätsdaten des ICBM. Eine Kalibrierung der Carbonatpeaks aus den Ionenchromatogrammen erwies sich als schwierig aufgrund von Schwankungen zwischen den Serien. Versuche zeigten jedoch eine sehr gute Konstanz innerhalb einer Serie. Die bereits im Fahrtbericht verwendete Normierung auf den relativ konstanten Bodenwassergehalt an Carbonat wurde daher beibehalten. Für den Vergleich der Carbonatgradienten zwischen den verschiedenen Kernen ist diese Darstellungsweise sehr gut geeignet.

Die Sedimentpresslinge wurden gefriergetrocknet, gemahlen und mittels RFA auf Haupt- und Spurenelemente (incl. P) untersucht. An einem Teil der Kerne wurden die TC, der TOC sowie der TS-Gehalte (Gesamt-Kohlenstoff, Gesamter Organischer Kohlenstoff und Gesamtschwefel) und auch der Carbonatgehalt bestimmt. Aufgrund des hohen

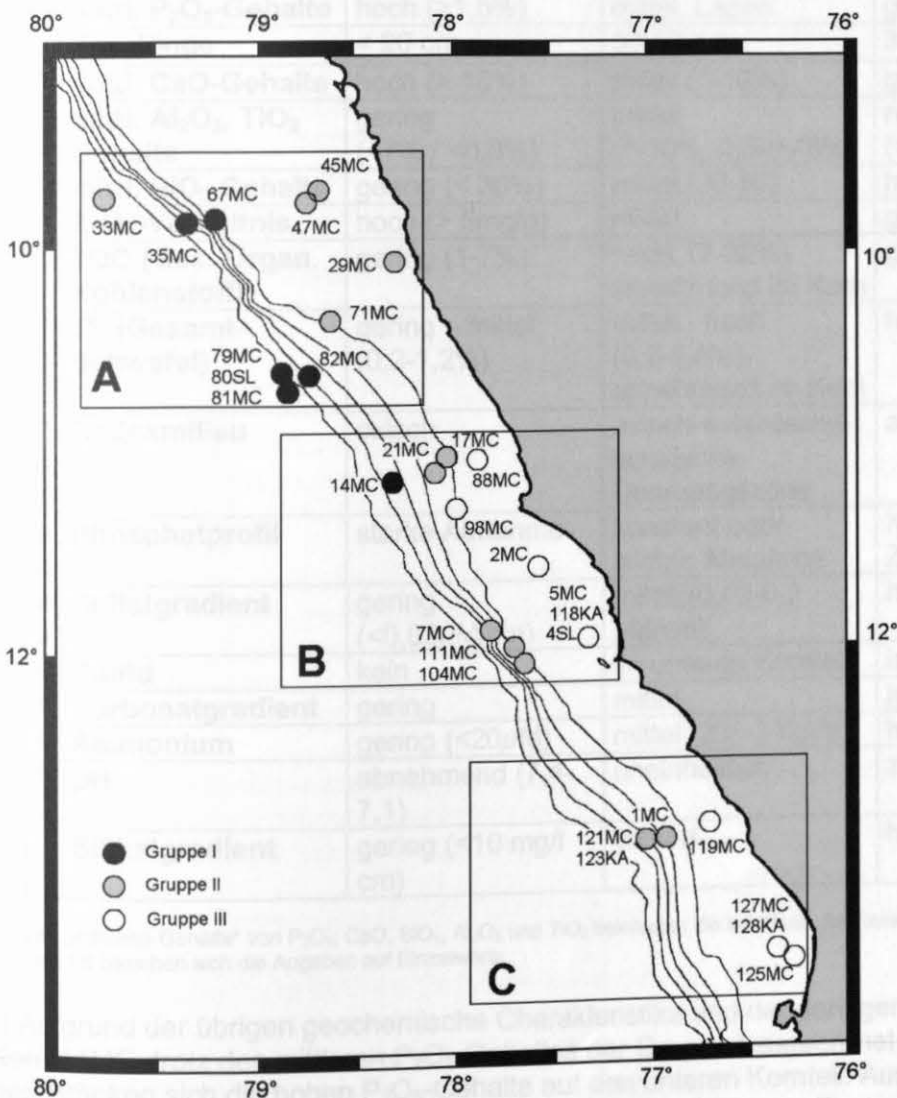
Wassergehaltes der obersten Sedimentschichten und der dadurch bedingten geringen Probenmenge fehlen in einigen Kernen die Ergebnisse für einige Parameter. In Zusammenarbeit mit Dr. Suckow, GGA, wurden an ausgewählten Kernen  $^{210}\text{Pb}$  und  $^{137}\text{Cs}$  Bestimmungen durchgeführt. Noch nicht abgeschlossen sind sequentielle Extraktionen zur Differenzierung der Phosphorgehalte hinsichtlich ihrer Herkunft.

## 2. Ergebnisse und Beobachtungen

Nach den durchschnittlichen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten wurden die Multicorer-Sedimente in drei Gruppen gegliedert:

- ) P-arme Kerne mit durchschnittlichen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten  $< 0,5$  Gew.%,
- ) Kerne mit mittleren  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten zwischen  $0,5$  und  $1,5$  Gew.% und
- ) P-reiche Kerne mit mittleren  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten  $> 1,5$  Gew.%. In der letzten Gruppe kommen einzelne Lagen mit  $> 5$  Gew.% (bis zu  $14,5$  Gew.%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  vor, die nach Cook (1984) als Phosphorite anzusprechen sind.

Abb. 1: Karte des Arbeitsgebietes mit den untersuchten Multicorer-Stationen, gekennzeichnet nach den unterschiedlichen Phosphorgehalten.





Die MC-Kerne sind über alle drei Arbeitsgebiete und über Wassertiefen zwischen 50 m und 1367 m verteilt. Die P-reichen Sedimentkerne finden sich am Kontinenthang des Arbeitsgebietes A in Wassertiefen zwischen 220 und 1200 m. Die P-armen Sedimentkerne liegen in den Arbeitsgebieten B und C auf dem Schelf in Wassertiefen < 220 m, während sich die Kerne mit mittleren Gehalten auf die restlichen Gebiete verteilen (Schelf A bzw. Kontinenthang B und C, Abb. 1). Diese regionale Verteilung spiegelt sich in zahlreichen weiteren geochemischen Parametern im Porenwasser als auch in den Sedimenten wider.

Tab. 1: Einteilung der Kerne und ihre Merkmale

		Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III
	Kerne	14MC*, 35MC, 67MC, 79MC, 81MC, 82MC	1MC, 7MC, 17MC, 21MC, 29MC, 33MC, 45MC, 47MC, 71MC*, 104MC, 111MC, 121MC	2MC, 5MC, 88MC, 98MC, 119MC, 125MC, 127 MC
	Lage	Kontinenthang A	Kontinenthang B,C; Schelf A	Schelf B, C
Sediment	mittl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalte	hoch (>1,5%)	mittel, Lagen	gering (<0,5%)
	Kernlänge	≤ 20 cm	30-50 cm	30-50 cm
	mittl. CaO-Gehalte	hoch (> 10%)	mittel (5-10%)	gering (< 5%)
	mittl. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> Gehalte	gering (<7% / <0,3%)	mittel (7-10%, 0,3-0,45%)	hoch (>10% / >0,45%)
	mittl. SiO <sub>2</sub> Gehalte	gering (< 30%)	mittel (30-50)	hoch (45-60%)
	Zr/Al-Verhältnis	hoch (> 5mg/g)	mittel	gering (2,5-4 mg/g)
	TOC (Ges. Organ. Kohlenstoff)	gering (1-7%)	hoch, (7-22%) abnehmend im Kern	gering (2-7%)
	TS (Gesamt-Schwefel)	gering – mittel (0,2-1,2%)	mittel - hoch (0,7-1,6%), abnehmend im Kern	hoch (1,2-1,6%)
Porenwasser	Redoxmilieu	oxisch	oxisch-suboxische-anoxische Übergangszone	anoxisch
	Phosphatprofil	starke Abnahme	konstant oder leichte Abnahme	Konstant oder Zunahme
	Sulfatgradient	gering (<0,02μM/cm)	mittel (0,02-0,2 μM/cm)	hoch (>0,2 μM/cm)
	Sulfid	kein	im unteren Kernteil	im gesamten Kern
	Carbonatgradient	gering	mittel	hoch
	Ammonium	gering (<20μM)	mittel (200-330μM)	hoch (350-940μM)
	pH	abnehmend (7,4-7,1)	uneinheitlich	zunehmend (7,4-8)
	Silikatgradient	gering (<10 mg/l cm)	variiert	hoch (>15 mg/l cm)

Die „mittleren Gehalte“ von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> beinhalten die innerhalb der Kerne gemittelten Werte, bei TOC und TS beziehen sich die Angaben auf Einzelwerte

\*) Aufgrund der übrigen geochemische Charakteristika und der geringen Kerntiefe wurde der Kern 14MC trotz des mittleren P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehaltes der Gruppe I zugeordnet. Im Kern 71MC beschränken sich die hohen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalte auf den unteren Kernteil. Aus diesem Grund und anhand der übrigen geochemischen Merkmale wurde 71MC der Gruppe II zugeordnet.

Abbildung 2 (Anhang) veranschaulicht die wesentlichen Merkmale der Sediment- und Porenwasserprofile aller drei Gruppen.

In TV-Greiferproben aus dem Gebiet der Gruppe I-Kerne (z.B. 37GA) wurde häufig folgendes Profil beobachtet: Auf ca. 5-20 cm Foraminiferensand, oft mit Schill, Schnecken u.ä., folgt im Liegenden eine ca. 5-10 cm mächtige Lage aus Phosphoritkrusten oder mit phosphoritischem Zement verbackenen Geröllen. Darunter findet sich eine ebenfalls zementierte sandige Lage (ggf. Sandstein).

Anhand dieser Beobachtung lässt sich die geringe Kernlänge durch den höheren Reibungswiderstand des sandigen Sediments erklären. Denkbar ist auch, dass ein Phosphoritkrustenstück bzw. eine zementierte Lage die relativ leichten Multicorer abgebremst hat. Naheliegende Schwerelot-Kerne liefern hierzu keine Hinweise. Diese Kerne weisen die höchsten Ca-Gehalte auf ( $> 10\%$  CaO im Mittel, Ausnahme 79MC), was sich mit der Beobachtung des Foraminiferensandes aus den TV-Greiferproben deckt. Die hohen Carbonatgehalte (bis zu 44 Gew.% Carbonat) korrelieren gut mit den Ca-Gehalten unter Berücksichtigung des Ca in Apatit. Gleichzeitig ist der detritale Anteil am geringsten ( $< 7\%$  Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $< 0,3\%$  Gew.%  $\text{TiO}_2$ , Ausnahme 35MC) und auch der Silikatanteil niedrig (bei vier von sechs Kernen  $< 30\%$  Gew.%  $\text{SiO}_2$ ). Auffällig ist ein hohes Zr/Al-Verhältnis ( $> 5 \cdot 10^{-3}$ ).

Die TOC-Gehalte von 14MC, 35MC und 67MC sind gegenüber den übrigen Kernen gering (1-7 Gew.%), verbunden mit geringen TS-Gehalten von ca. 0,2 bis 0,6 Gew.% bei 14MC und 67MC und mittleren Werten bei 35MC.

In 35 MC wurde kein  $^{137}\text{Cs}$  gefunden, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass in den letzten 50 Jahren praktisch kein Sediment abgelagert wurde.

Auch die Porenwasserprofile dieser Gruppe I weisen gemeinsame Merkmale auf:

- Alle Kerne sind durchgehend oxisch mit Eh Werten  $> 200\text{mV}$ , wenn auch z.T. ein kleiner Eh-Sprung zu beobachten ist.
- Die Kerne zeigen ein ausgeprägtes Phosphat-Maximum in 1-5 cm Tiefe mit  $50\text{-}115\ \mu\text{M}$   $\text{PO}_4$  und vor allem mit zunehmender Tiefe eine deutliche Abnahme des Gehaltes mit Gradienten unter  $-4\ \mu\text{M}/\text{cm}$  (nur bei 81 MC unklar)
- Es ist praktisch keine Abnahme des Sulfatgehaltes zu beobachten, die Sulfatgradienten liegen unter  $0,02\ \text{mM}/\text{cm}$ . In keinem der Kerne ist Sulfid nachweisbar.
- Der Carbonatgehalt bzw. die Alkalinität nehmen mit der Kerntiefe nur wenig oder gar nicht zu.
- Ähnliches gilt für den Ammoniumgehalt (an drei Kernen bestimmt), die Gehalte bleiben unter  $20\ \mu\text{M}$ . Daraus resultieren molare P/ $\text{NH}_3$  Verhältnisse im Porenwasser, die das Redfield Verhältnis (N:P = 16:1 bzw. P:N=0,063) um das 100-1000fache übersteigen: P:N bis zu 60.
- Bei vier von den sechs Kernen ist kein Nitratmaximum dicht unter der Sedimentoberfläche zu beobachten, sondern die Nitratgehalte nehmen sogar leicht ab.
- Die pH-Werte liegen in einem engen Bereich zwischen 7,4 – 7,1. Meist nimmt der pH-Wert in den oberen cm des Sediments leicht ab und bleibt dann etwa konstant.
- Die Silikatgradient im obersten cm des Sediments ist gering ( $< 200\ \mu\text{M}/\text{cm}$   $\text{SiO}_2$ )

Ähnlich homogene Merkmale weisen die Kerne mit den geringsten  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten auf, die als Gruppe III zusammengefasst werden: 2MC, 5MC, 88MC, 98MC, 119 MC, 125MC und 127MC liegen auf dem Schelf in Arbeitsgebieten B und C in Wassertiefen zwischen 50 m und 220 m.

Die  $\text{P}_2\text{O}_5$  Gehalte liegen zwischen 0,2 und 0,6 Gew.% und variieren innerhalb der Kerne nur wenig.

Sehr niedrig ist auch der mittlere CaO Gehalt mit weniger als 5 Gew.%. Dagegen ist der detritale Anteil, erkenntlich am Al- und Ti-Gehalt am höchsten von allen Kernen: mittlere Gehalte  $> 10\%$  Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $> 0,45\%$  Gew.%  $\text{TiO}_2$ . Auch der mittlere  $\text{SiO}_2$ -Anteil, (umfasst detritales und biogenes), ist hoch und liegt etwa zwischen 45 und 60 Gew.%. Das Zr/Al-Verhältnis ist deutlich niedriger als bei der Gruppe I und liegt meist zwischen 2,5 und 4, wobei in vielen Fällen eine Zunahme mit der Tiefe zu beobachten ist.

Die TOC-Gehalte sind vergleichsweise gering (vergleichbar mit der Gruppe I, und liegen zwischen 2 und 7 Gew.%. Dagegen sind die TS-Gehalte aber deutlich höher: ca. 1,2 bis 1,6 Gew.%.

Die Sedimentationsraten sind bei dieser Gruppe hoch und liegen zwischen 2 und 4,5 mm/y bei 5MC (Kriete et al., subm.). Sowohl bei 5MC als auch bei 88MC sind in den oberen 20 bzw. 15 cm gut messbare  $^{137}\text{Cs}$  Gehalte zu finden, die einer Sedimentationsrate in den letzten ca. 50 Jahren von 4,3 bzw. 2,8 mm/y entsprechen.

Die Porenwasserprofile zeigen ebenfalls große Ähnlichkeiten.

-) Der Sprung in den Eh-Profilen liegt dicht, z.T. unmittelbar, unterhalb der Sedimentoberfläche und unterhalb ca. 10 cm Sedimenttiefe liegen die Eh-Werte bei allen Kernen im negativen Bereich.

-) Sulfid tritt schon in den ersten cm des Sediments auf, z.T. schon in der obersten Probe,

-) Die Sulfatgradienten sind sehr hoch, d.h. bes. im obersten Teil der Kerne größer als ca. 0,2 mM/cm (Ausnahme 119MC). Häufig ist zu beobachten, dass die Sulfatkurve abknickt und darunter einen deutlich geringeren Gradienten aufweist. Diese Beobachtung trifft bes. auf Kerne zu, in denen eine höhere Biomasse an Thioploca-Bakterien (s. Fahrtbericht SO 147) festgestellt wurde.

-) Die Phosphatprofile zeigen ein Zunahme in den ersten 5-10 cm auf 50-150  $\mu\text{M}$  und darunter etwa konstante Gehalte.

-) Die Carbonatgehalte nehmen mit zunehmender Tiefe stark zu und steigen etwa auf den 3-4 fachen Wert des Bodenwassers an.

-) Entsprechend dieser Zunahme steigen die pH-Werte von 7,4 auf Werte um 8 an.

-) Auch die Ammoniumwerte bei diesen Kernen nehmen mit zunehmender Sedimenttiefe deutlich zu: sie steigen auf Werte von 350 bis zu 940  $\mu\text{M}$  an (an 3 Kernen bestimmt).

Dementsprechend bewegen sich die molaren P/N-Verhältnisse zwischen 0,06 und 0,6 zumindest in der Größenordnung des Redfield-Verhältnisses.

-) Die Silikatgradienten im obersten cm des Sediments sind hoch, > 250  $\mu\text{M}/\text{cm}$   $\text{SiO}_2$ . Dies gilt insbesondere für das Arbeitsgebiet B. Hier liegen die Gradienten zwischen 400 und 800  $\mu\text{M}/\text{cm}$   $\text{SiO}_2$ .

Die Gruppe II umfasst die Kerne 1MC, 7MC, 17MC, 21MC, 29MC, 33MC, 45MC, 47MC, 71MC, 104MC, 111MC und 121MC und nimmt eine Zwischenstellung ein. Dabei sind die Merkmale innerhalb dieser Gruppe nicht so einheitlich und es gibt Teilgruppen und Sonderfälle zu berücksichtigen, z.B. hinsichtlich der geographischen Lage.

Die  $\text{P}_2\text{O}_5$  Gehalt schwanken zwischen 0,5 und 1,4 Gew.% (einzelne Spitze bis 2%) und es fällt auf, dass die Gehalte innerhalb eines Profils stärker schwanken, d.h. dass einzelne P-angereicherte Lagen auftreten.

Hinsichtlich der Hauptbestandteile nehmen diese Kerne größtenteils eine Mittelstellung ein: CaO-Gehalte liegen bei 5-10 Gew.%,  $\text{SiO}_2$ -Gehalte bei 30-50 Gew.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte bei 7-10 Gew.% und  $\text{TiO}_2$  Gehalte bei 0,3-0,45 Gew.%.

Die Zr/Al-Verhältnisse liegen überwiegend im mittleren Bereich bei 3 bis 5,5 mg/g.

Die TOC Gehalte sind sehr hoch: von 14 bis zu 22 Gew.% und nehmen mit zunehmender Sedimenttiefe deutlich ab auf 7 bis 12 Gew.%. Die TS-Gehalte (Gesamt-Schwefel) sind mittel bis hoch, ca. 0,7 bis 1,6 Gew.% und nehmen leicht mit der Kerntiefe ab. Daraus resultiert im TS/TOC-Diagramm ein annähernd linearer Bezug, der bei den Gruppe I Kernen nur schwach und bei den Gruppe III Kernen gar nicht zu sehen ist.

Auch hinsichtlich der Porenwasserprofile nehmen diese Kerne überwiegend eine intermediäre Stellung ein. Ausnahmen und Besonderheiten werden im Anschluß an die allgemeine Beschreibung diskutiert.

-) Die Eh Profile weisen eine deutliche oxische Schicht mit hohen Werten auf und die Redoxkline liegt unterhalb 10 cm Sedimenttiefe.

-) Dementsprechend ist auch Sulfid erst in größeren Tiefen (> 10 cm) nachweisbar und die Sulfatgradienten liegen im mittleren Bereich (0,02 -0,2 mM/cm).

-) Die Phosphatprofile zeigen sehr unterschiedliche Anstiege in der obersten Sedimentschicht auf Werte zwischen 3 und 14 mg/l. Bei vier Kernen ist darunter eine Abnahme des Phosphatgehaltes zu erkennen (7MC, 21MC, 29MC und bes. 71MC), die aber

nicht so deutlich ausgeprägt ist wie bei den Gruppe III Kernen. Bei den übrigen Kernen der Gruppe II bleiben die Gehalte mit steigender Tiefe etwa konstant.

-) Die Ammonium-Gehalte steigen bis auf Werte zwischen 200 und 330  $\mu\text{M}$  an (3 Kerne) und liegen damit gleichfalls im mittleren Bereich. Hinsichtlich der P/N-Verhältnisse ist auffällig, dass in einigen Profilen in den obersten 2-3 cm ein deutlich erhöhtes Verhältnis (P:N ca. 1-5) auftritt, das dann schnell abnimmt und sich der Größenordnung des Redfield Verhältnisses annähert (P:N = 0,15 bis 0,6).

-) Auch der Anstieg der Carbonatgehalte ist mäßig (bis zum 2-3 fachen des Bodenwassergehaltes).

-) Die Silikatgradienten in den obersten cm des Sediments differieren stark zwischen 130 und 670  $\mu\text{M}/\text{cm}$   $\text{SiO}_2$ .

Bei folgenden Kernen sind besondere Umstände zu berücksichtigen:

33MC ist der am weitesten westlich und mit 1367 m der tiefstgelegene Kern. Der  $\text{P}_2\text{O}_5$  Gehalt liegt sehr konstant bei mittleren bis niedrigen ca. 0,6 Gew.%. Er weist ähnliche Porenwassermerkmale auf wie die Gruppe III, d.h. oxisches Milieu, geringer Sulfatgradient, kein Sulfid, geringe Zunahme von Carbonat und Ammonium. Die Phosphatkonzentration ist mit max ca. 30  $\mu\text{M}$  die geringste von allen Kernen. Dabei ist aber das P:N-Verhältnis mit Werten um ca. 1-5 relativ hoch.

29MC, 45MC und 47MC befinden sich auf der Chimbote Plattform, dem Schelf des Arbeitsgebietes A mit relativ geringen Sedimentationsraten aufgrund starker Strömungen. Bei dem küstennahen Kern 29MC sind die höheren  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten auf die untere Kernhälfte beschränkt. Parallel dazu sind höhere  $\text{SiO}_2$ -Gehalte, sehr stark erhöhte Zr/Al Verhältnisse und leicht erhöhte Zr/ $\text{SiO}_2$  Verhältnisse zu beobachten.

Auch bei dem Kern 71MC sind die hohen P-Gehalte mit einer Phosphoritlage auf die untere Kernhälfte beschränkt, wobei aber keine so deutliche Erhöhung der Zr/Al bzw. Zr/ $\text{SiO}_2$  Verhältnisse zu beobachten ist. 71MC liegt unterhalb des Abhangs der Chimbote-Plattform, sozusagen im Strömungsschatten.

104MC und 111MC bilden eine Ausnahme hinsichtlich der Redoxverhältnisse und sind in dieser Hinsicht eher mit den Kernen der Gruppe III vergleichbar.

### 3. Diskussion

Phosphogenese ist die frühdiagenetische Fällung von Francolith bzw. Carbonatfluorapatit (CFA) mit der vereinfachten Formel  $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x]\text{F}_{2+x}$ . Drei bekannte Quellen tragen zur Freisetzung von Phosphat im Porenwasser bei und damit zu einer Übersättigung im Hinblick auf CFA:

- mikrobieller Abbau bzw. Oxidation von organischen Material (z.B: Froelich et al. 1988, Ruttenberg und Berner, 1993),
- Desorption von an  $\text{FeOOH}$ -Oberflächen adsorbiertem Phosphat (z.B: Sundby et al., 1992 und Slomp et al., 1998) und
- Auflösung von Fischresten (Suess, 1981).

Das Fluorid wird über Diffusion aus dem bodennahen Meerwasser herantransportiert (Froelich et al., 1983).

Der Grad der Carbonatsubstitution ist abhängig von der Alkalinität der Ausgangslösung. Bei erhöhten Carbonatgehalten im Porenwasser ist jedoch die CFA-Fällung gehemmt aufgrund von Gitterverzerrung (lattice poisoning; Jahnke et al. 1983, Glenn and Arthur, 1988). CFA ist im Hinblick auf die Hauptelementzusammensetzung sehr konstant (z.B. Jarvis et al., 1994), wie auch die Untersuchungen an einigen Krustenstücken mit REM und EDAX bestätigt haben.

Die Fällung von authigenem Apatit stellt eine wichtige Senke im globalen Phosphor-Kreislauf dar (Ruttenberg und Berner, 1993).

Die drei genannten Gruppen charakterisieren verschiedene Sedimentationsbedingungen innerhalb des Auftriebsgebietes und damit verschiedener Formen bzw. Stadien der Phosphogenese.

### 3.1 Gruppe III

Die Lage dieser Kerne auf dem Schelf und damit die Küstennähe bedingt einen relativ hohen detritalen Anteil im Sediment. Die geringe Strömungsintensität erlaubt auch die Ablagerung von feinem und leichtem organischen Material.

Die hohe Produktivität im Oberflächenwasser in dieser Upwelling-Region zusammen mit dem in der Wassersäule noch nicht vollständig abgebauten organischen Material führt zu einem hohen Angebot an abbaubarem organischen Material (OM). Dies erfährt einen starken Abbau bereits in den obersten cm des Sediments, so dass der ggf. restliche vorhandene Sauerstoff (Lage innerhalb OMZ) und andere Oxidationsmittel schnell verbraucht sind und die Sedimente bereits dicht unter der Oberfläche ein anoxisches Milieu aufweisen. Die hohen Sulfatgradienten zeigen eine dicht unter der Oberfläche einsetzende Sulfatreduktion. Dementsprechend ist ein starker Anstieg der Abbauprodukte des OM, nämlich  $\text{CO}_2$ /Carbonat und Ammonium zu beobachten. Der TOC liegt in den beprobten Schichten bei ca. 5%. Bei ansteigendem  $\text{CO}_2$ /Carbonat- und Ammonium-Gehalt sollte auch ein Anstieg des Phosphates zu beobachten sein, da dieses ebenfalls beim Abbau des OM freigesetzt wird. Die  $\text{PO}_4$ -Profile weisen aber ab einer gewissen Tiefe einen mehr oder weniger konstanten Verlauf auf und dementsprechend zeigen die P:N-Profile eine leichte Abnahme. Dies ist ein Indiz dafür, dass hier, wenn auch in geringem Umfang, eine Fällung von Apatit stattfindet. Diese Fällung ist durch zwei Umstände gehemmt, zum einen durch die hohen Carbonatgehalte und zum anderen durch das anoxische Milieu mit hohen Sulfidgehalten. Wie erwähnt adsorbieren Eisen(III)-Oxidhydrate in hohem Maße Phosphat an ihrer Oberfläche und binden es damit im Sediment bzw. Porenwasser. Im anoxischen Milieu liegt Eisen in reduzierter Form vor. Sulfid bindet dieses Eisen als FeS (und schließlich Pyrit) und verhindert damit die Diffusion des  $\text{Fe}^{2+}$  und Reoxidation und damit die Möglichkeit zur erneuten Adsorption von Phosphat („Fe-Redox-Pumpe“). In der Literatur ist bekannt, dass anoxische / sulfidhaltige Sedimente verstärkt Phosphat mobilisieren (Ingall und Jahnke, 1994).

Die Folge ist eine geringe Apatitfällung ohne besondere Anreicherungshorizonte. Der relativ hohe detritale Anteil bewirkt zusätzlich einen kontinuierlichen Verdünnungseffekt.

Das Ergebnis ist eine gleichmäßige, relativ geringe Konzentration von etwa 0,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### 3.2 Gruppe II

Die Kerne unterliegen auf Grund ihrer Position am Kontinenthang in Arbeitsgebiet B und C bzw. auf dem Plateau in Gebiet A einem höheren Strömungseinfluß. Variationen im Strömungssystem, z.B. durch Klimaeinflüsse wie El Nino Ereignisse, dürften sich hier stärker in Schwankungen der jeweiligen Bodenströmung auswirken und damit auch auf die Sedimentationsbedingungen (Winnowing / Focusing). Möglicherweise liegt hier eine Ursache für die größere Variationsbreite innerhalb der Gruppe..

Allgemein ist ein geringerer detritaler Einfluß zu beobachten. Das Angebot an organischem Material ist durch die hohe Oberflächenproduktivität ebenfalls hoch. Die Kerne mit den höchsten TOC-Gehalten liegen im Kernbereich der Auftriebszelle.

Die Sedimente bzw. Porenwässer weisen eine deutliche Übergangszone von oxischen über suboxische bis zu anoxischen Redoxverhältnissen auf. Die Abbauprodukte des organischen Materials,  $\text{CO}_2$ /Carbonat und Ammonium steigen nicht so stark an und auch die Sulfatreduktion setzt erst in größeren Tiefen ein, so dass auch das Sulfid erst in den unteren Teilen der Kerne festzustellen ist.

Infolgedessen ist in der Sedimentzone, die klassischerweise für die Fällung von Apatit angesehen wird, d.h. im Bereich von ca. 5-10 cm, wo durch die Freisetzung von Phosphat die Apatitsättigung überschritten wird, der Carbonatgehalt mäßig hoch und kein Sulfid anwesend.

In dieser oxischen-suboxischen-anoxischen Übergangszone kann sich ein ausgeprägter Eisen-Redox-Zyklus ausbilden. D.h. Fe-Oxidhydrate werden im anoxischen Milieu reduziert, setzen dabei das adsorbierte Phosphat frei, diffundieren als  $\text{Fe}^{2+}$  in geringere Sedimenttiefen, werden dort in der suboxischen/oxischen Zone wieder oxidiert und fallen als Oxidhydrate aus, die wiederum Phosphat adsorptiv binden können. Die Adsorptionskapazität

ist bei frisch präzipitierten Oxidhydraten deutlich höher als bei gealterten. Diese sog. Fe-Pumpe liefert ein erhöhtes Angebot an Phosphat bes. in dieser Übergangszone. Gleichzeitig ist die Alkalinität noch nicht in dem Maß angestiegen, dass sich hohe Carbonatgehalte hemmend auf die Apatitbildung auswirken.

Die dadurch mögliche begünstigte Apatitfällung äußert sich zumindest in einigen Kernen durch eine leichte Abnahme der Phosphatkonzentration im Porenwasser mit der Tiefe, d.h. dass die durch Abbau organischen Materials bedingte Freisetzung von Phosphat z.T. sogar überkompensiert wird.

Treffen diese günstigen Umstände auch noch mit einer zumindest zeitweise geringen bis mäßigen Sedimentationsrate zusammen, so daß diese Porenwasserverhältnisse und –reaktionen über einen größeren Zeitraum in der gleichen Sedimentzone verharren, kann es zur Ausbildung von Lagen mit erhöhten Apatitkonzentrationen bzw. Phosphoritlagen kommen.

Bei Änderungen der Strömungs- und damit Sedimentationsbedingungen kann es zum Abbruch des Wachstums / der Aufkonzentrierung der Lagen kommen, bzw. kann in anderer Sedimenttiefe sich eine neue Lage ausbilden.

Die Phosphoritlagen zeichnen sich durch geringere Porosität und größere Dichte aus. Es ist wahrscheinlich, dass bei einer Intensivierung der Strömungsbedingungen solche festeren Lagen durch Winnowing herauspräpariert werden und damit die Grundlage für die Phosphoritkrusten bilden.

### 3.3 Gruppe I

Die Kerne der Gruppe I unterliegen den hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Peru Undercurrent (PUC), der am Kontinenthang des Arbeitsgebietes A entlangstreicht.

Zwei Indizien deuten auf ausgeprägtes Winnowing: zum einen der hohe Anteil an Ca und das hohe Zr/Al Verhältnis. ZrO<sub>2</sub> als Schwermineral reichert sich in den am Ort verbleibenden Sedimenten an, da die hohe Strömung nur die größten bzw. schwersten Partikel liegen läßt. Leichtere Partikel, vor allem auch organisches Material, werden fortgespült.

Dieses weitgehende Fehlen von abbaubarem organischem Material spiegelt sich auch in den Porenwasserparametern wieder. Es finden sich nur minimale Anstiege der CO<sub>2</sub>/Carbonat- als auch der Ammoniumkonzentrationen. Das Redoxmilieu ist durchgehend oxisch. Es tritt kein Sulfid auf und der Sulfatgradient ist sehr gering.

Trotz des im areoben Milieu zu erwartenden starken Abbaus organischen Materials deuten die genannten geochemischen Parameter nur auf einen minimalen Abbau hin, vermutlich mangels frisch sedimentierter organischer Substanz. Nichtsdestotrotz nimmt die Porenwasser-Phosphatkonzentration in den obersten cm des Sediments mit einem Gradienten zu wie auch in den übrigen Kernen. Dies wird besonders deutlich in den Verhältnissen von P/NH<sub>4</sub>, die das Redfield-Verhältnis um ein Vielfaches übersteigen. Da daher OM als vorherrschende Quelle weitestgehend ausscheidet, muß eine andere Quelle für das Phosphat vorliegen. An Eisenoxidhydrate adsorbiertes Phosphat scheidet aufgrund des durchgehend oxischen Charakters ebenfalls aus, da es nur bei einer Reduktion des Eisens freigesetzt würde. Damit bleiben Fischreste (Hydroxylapatit) als vermutliche Quelle übrig, wie Suess (1981) vorgeschlagen hat. Diese sind in dem grobkörnigen Sediment vermutlich besonders angereichert. Die etwas geringeren pH-Werte in diesen Kernen können eine Auflösung des säureempfindlichen Hydroxylapatits fördern.

Die Phosphatmineralisation aus OM ist in diesen Kernen von untergeordneter Bedeutung. Anhand der Porenwasserdaten kann nicht abgeschätzt werden welchen Beitrag insgesamt das Phosphat aus der Mineralisation der Fischreste zum Verlauf der Porenwasserkonzentrationen liefert. Die starke Abnahme der Konzentration im Porenwasser unterhalb des Maximums zusammen mit den hohen P-Konzentrationen im Sediment ist aber ein deutliches Indiz für eine ausgeprägte Bildung von Apatit.

Die Sedimente an den Kernstationen der Gruppe I sind eng benachbart zu phosphoritischen Hartgründen und möglicherweise auch auf diesen abgelagert. Da auch die Phosphatkonzentration in den Porenwasserprofilen meist bis zum unteren Kernende abnimmt, liegt hier möglicherweise auch ein Wachstum von Phosphoritkrusten vor (sekundäre Phosphoritbildung). Daneben spielt die Bildung von apatitischem Zement im Sediment eine

Rolle. Der bereits vorhandene CFA dient dabei als Kristallisationskeim und erleichtert die weitere Ausfällung und Zementierung.

Vermutlich spielt auch der hohe Ca bzw. calcitische Anteil des Sediments eine wichtige Rolle. Vollkommen apatisierte Foraminiferenschalen, die bei den REM-Aufnahmen in den Krusten beobachtet wurden, deuten daraufhin, dass neben der Ausfällung von Apatit auch die Umwandlung von  $\text{CaCO}_3$  in Apatit von Bedeutung ist und möglicherweise gerade bei diesem Prozeß der sekundären Phosphoritbildung. Diese These wird unterstützt von ersten vorläufigen Ergebnissen von Sequentiellen Extraktionen der Sedimente, die auf einen überraschend hohen Anteil von  $\text{CaCO}_3$ -gebundenem Phosphat im Sediment hindeuten. Insgesamt ergibt sich für diese Sedimente das Bild eines spezifischen geochemischen Milieus, das nicht nur eine Zementierung mit Apatit sondern auch ein Wachstum von Phosphoritkrusten fördert und das gekennzeichnet ist durch eine grobkörnige, calcitische Fazies, oxisches Milieu mit geringer Biodegradation und ein hohes Angebot an Phosphat aus Fischresten (Hydroxylapatit). Inwieweit in diesen Kernen die diagenetische Apatitbildung (d.h. durch Umwandlung aus  $\text{CaCO}_3$  oder anderen Mineralen) gegenüber der authigenen Bildung (durch Präzipitation) dominiert, kann voraussichtlich mit Hilfe der Ergebnisse der Sequentiellen Extraktionen entschieden werden.

Beobachtungen an Phosphoritkrusten zeigen häufig an einer Seite (der Unterseite) Auflösungsspuren. Diese Auflösungsspuren wären demnach zu deuten als Folge eines völlig anderen geochemischen Milieus, das sich unterhalb der Krusten ausbildet, und das durch die Multicorer-Kerne leider nicht erfasst werden kann. Wahrscheinlich ist es deutlich anoxisch geprägt, was z.B. die häufig beobachtete Nähe von Phosphorit und Pyrit erklären würde.

### 3.4 Phosphor-Budget

Anhand der Porenwasserdaten lassen sich die frühdiagenetischen Stoffflüsse des Phosphors berechnen.

Der diffusive Stofftransport berechnet sich nach dem Fick'schen Gesetz nach (s. Schulz und Zabel 2000, und dort zitierte Literatur):

$$J = -\varphi D_{\text{sed}} \frac{dC}{dz} \quad \text{mit } D_{\text{sed}} = \frac{D_{\text{sw}}}{\Theta^2} \quad \text{und } \Theta^2 = 1 - \ln \varphi^2$$

J	Stofffluss (flux)
$\varphi$	Porosität
$dC/dz$	Konzentrationsgradient
$D_{\text{sed}}$	Diffusionskoeffizient im Sediment
$D_{\text{sw}}$	Diffusionskoeffizient im Meerwasser
$\Theta$	Turtuosität

Mit dem Diffusionskoeffizienten für  $\text{HPO}_4^{2-}$  von  $4.75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  bei  $10^\circ\text{C}$  (bzw.  $150 \text{ cm}^2/\text{y}$ ) und einer mittleren Porosität von 0,9 ergibt sich daraus für die Diffusion von gelöstem Phosphat

$$J_{\text{HPO}_4} = -111 \text{ cm}^2/\text{y} \cdot dC/dz$$

Die Abnahme der Phosphatkonzentration in den Kernen 14MC und 35MC beträgt  $-4 \mu\text{M}/\text{cm}$  und in den Kernen 67MC und 82 MC  $-7 \mu\text{M}/\text{cm}$ . Dies entspricht einem Phosphatfluss von  $0,44 \mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{y}$  bzw.  $0,78 \mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{y}$ , also der Menge Phosphor, die durch Apatitbildung dem Porenwasser entzogen wird. Diese Werte können jedoch nur als Mindestwerte angesehen werden, da sie die gleichzeitige Freisetzung von Phosphat aus organischem Material bzw. Fischresten nicht berücksichtigen. Froelich et al., 1988 haben entsprechende Werte ebenfalls vom Peru-Schelf (downward diagenetic flux) zwischen 0,1 und  $4,5 \mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{y}$  gefunden.

Analog kann aus dem Phosphatgradienten der obersten Sedimentschicht der benthische Phosphorfluss berechnet werden, also die Menge an Phosphor, die aus dem Porenwasser in das bodennahe Meerwasser entweicht.

Da hier die Porosität höher ist (0,95) ergibt sich der Phosphorfluss aus:

$$J_{\text{HPO}_4} = - 129 \text{ cm}^2/\text{y} * dC/dz$$

Die Konzentrationsgradienten schwanken innerhalb einer Größenordnung und damit auch die berechneten benthischen Stoffflüsse: von  $1,6 \mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{y}$  bis  $16,6 \mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{y}$ . Der Mittelwert beträgt  $7,3 \mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{y}$ . Diese Werte liegen ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie Froelich et al. (1988) berichtet haben ( $2 - 33 \mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{y}$ ). Bei den benthischen Stoffflüssen ist keine signifikante Abhängigkeit z.B. von den o.g. Gruppen oder anderen Faktoren zu erkennen.

Der Vergleich des diagenetischen Flusses mit dem benthischen Fluss zeigt, dass der größte Teil (meist > 90%) des mineralisierten Phosphats wieder zurück ins Meerwasser gelangt und nur ein geringer Teil als Apatit fixiert wird.

#### 4. Zusammenfassung

Das Arbeitsgebiet vor Peru lässt sich in drei Zonen mit unterschiedlichen diagenetischen Charakteristika und unterschiedlich ausgeprägter Phosphogenese unterteilen.

Auf dem Schelf in den Teilgebieten B und C (Gruppe III) herrschen ruhige Sedimentationsbedingungen (geringe Strömungsgeschwindigkeiten, detritaler und hoher organischer Eintrag). Daher finden sich hier Sedimente mit hoher Akkumulationsrate, hohem Angebot an organischem Material und durch deren Abbau bedingten nahezu durchgehend anoxischen Redoxverhältnissen (Redoxkline an der Sedimentoberfläche). In diesem Milieu wird Phosphat größtenteils aus dem organischen Material freigesetzt und in geringem Umfang (Hemmung u.a. durch hohen Carbonatgehalt) als gleichmäßig verteilter authigener Apatit gefällt. Der überwiegende Teil des freigesetzten Phosphors diffundiert in die Wassersäule.

Der Schelf im Teilgebiet A sowie der obere Kontinenthang in den Teilgebieten B und C (Gruppe II) unterliegen höheren und vor allem wechselnden Strömungseinflüssen durch den Peru Undercurrent (PUC). Es besteht zwar auch ein hohes Angebot an organischem Material aber dessen Abbau ist nicht so schnell, so dass die Redoxkline tiefer im Sediment liegt (ca. 10-20 cm). In der oxisch-anoxischen Übergangszone kann der Eisen-Redox-Zyklus seine Wirkung (Adsorption – Desorption) auf den Phosphatkreislauf ausüben („Fe-Phosphat-Pumpe“). Die Präzipitation von CFA ist weniger durch hohe Carbonatgehalte gehemmt. Charakteristisch in dieser Zone ist die Anreicherung von Apatit in Lagen, möglicherweise infolge der Wirkung einer innersedimentären Fe-Phosphat-Pumpe. Diese zementierten Lagen weisen eine geringere Porosität auf und bilden vermutlich die Grundlage für Phosphoritkrusten (primäre Phosphoritbildung).

Am Kontinenthang im Teilgebiet A (Zone I bzw. Gruppe I) ist der Einfluß des hochenergetischen Peru Undercurrent am stärksten. Hohe  $\text{CaCO}_3$  Gehalte und Zr/Al Verhältnisse deuten auf Winnowing hin. In den grobkörnigen Sedimenten (Foraminiferensande) in der Nachbarschaft von Phosphoritkrusten und möglicherweise auf diesen aufliegend findet kaum ein Abbau von organischem Material statt, da dieses durch die Strömung fortgetragen wird. Daher sind die Redoxverhältnisse durchgehend oxisch. Die Phosphatfreisetzung im Porenwasser ist nicht durch Abbau organischen Materials zu erklären und läßt als Quelle Hydroxylapatit aus Fischresten vermuten. Neben der Präzipitation von authigenem Apatit im Sediment und auf der Krustenoberfläche (sekundäre Phosphoritbildung) spielt möglicherweise auch die Umwandlung des Calciumcarbonats in Apatit (diagenetische Apatitbildung) in diesem Milieu eine nicht unbedeutende Rolle.



## Literatur

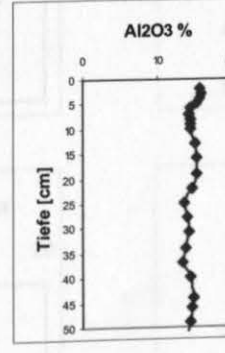
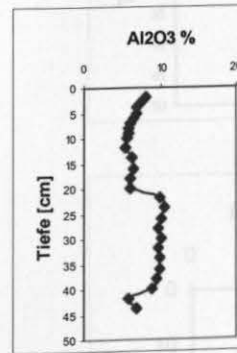
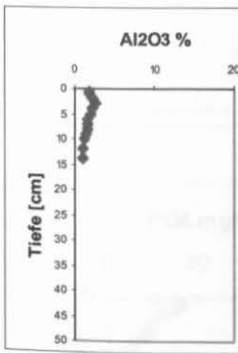
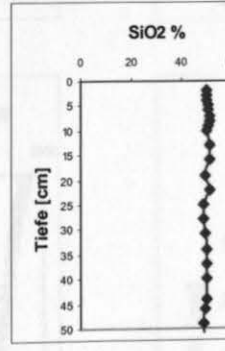
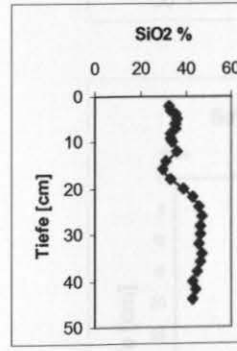
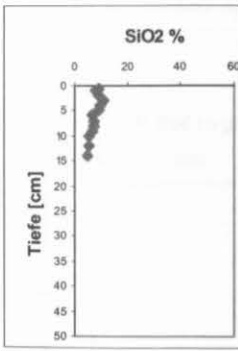
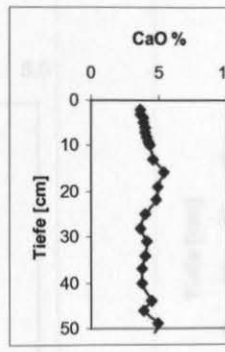
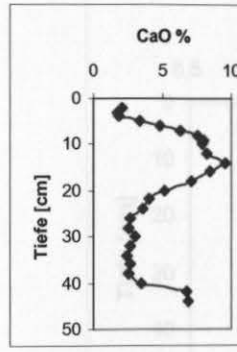
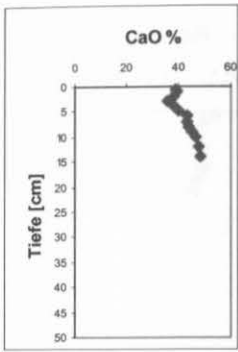
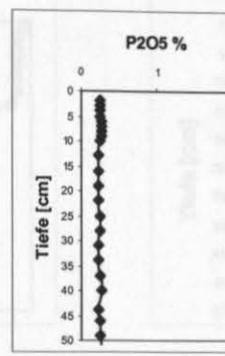
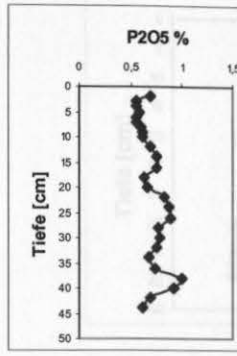
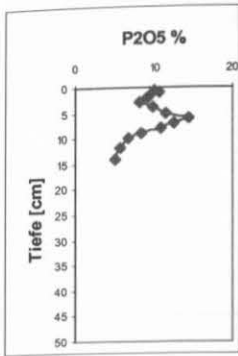
- Cook, P.J. (1984). Spatial and temporal controls on the formation of phosphate deposits - a review. In: Nriagu, J.O., Moore, P.B. (Eds.): *Phosphate Minerals*, Springer, Berlin, pp. 242-272
- Glenn, C.R. and Arthur, M.A. (1988). Petrology and major element geochemistry of Peru Margin phosphorites and associated diagenetic minerals: authigenesis in modern organic-rich sediments. *Marine Geology* 80, 231-267
- Froelich, P.N., Kim, K.H., Jahnke, R., Burnett, W.C., Soutar, A., Deakin, M. (1983). Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: uptake from seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1605-1612
- Froelich, P.N., Arthur, M.A., Burnett, W.C., Deakin, M., Hensley, V., Jahnke, R., Kaul, L., Kim, K.H., Roe, K., Soutar, A., Vathakanon, C. (1988). Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation; *Marine Geology*, 80, 309-343
- Jahnke, R.A., Emerson, S.R., Roe, K.K., Burnett, W.C. (1983). The present day formation of apatite in Mexican continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 259-266
- Jarvis, I., Burnett, W.C., Nathan, Y., Almbaydin, F.S.M., Attia, A.K.M., Castro, L.N., Flicoteaux, R., Hilmy, M.E., Husain, V., Qutawnah, A.A., Serjani, A., Zanin, Y.N. (1994). Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns. *Eclogae geol. Helv.* 87(3), 643-700
- Kriete, C., Suckow, A. and Harazim, B. (subm.) Meteoric pore water in dated marine sediment cores off Callao, Peru.
- Ruttenberg, K.C. and Berner, R.A. (1993). Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 991-1007
- Slomp, C.P., Malschaert, J.F.P and Van Raaphorst, W. (1998). The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments. *Limnol Oceanogr.* 43/5, 832-846
- Suess, E. (1981). Phosphate regeneration from sediments of the Peru continental margin by dissolution of fish debris. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 577-588
- Sundby, B., Gobeil, C., Silverberg, N., Mucci, A. (1992). The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1129-1145

Abb. 2 Typische Profile der drei Gruppen (Sediment / Porenwasser)

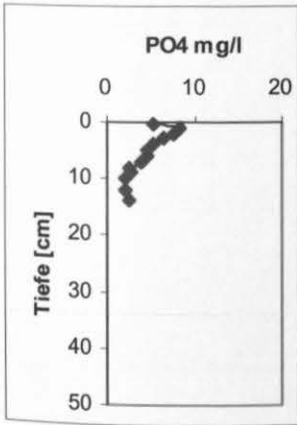
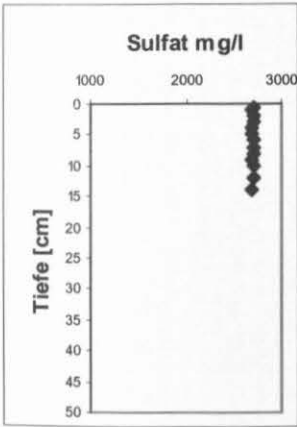
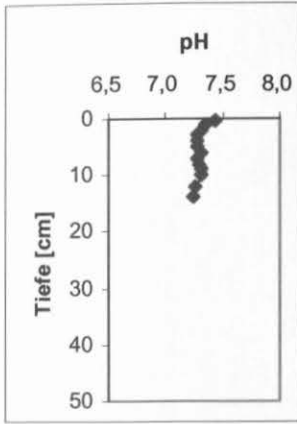
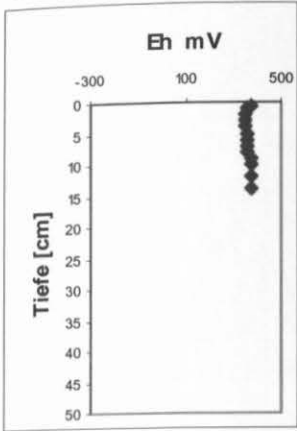
Gruppe I: 67MC

Gruppe II: 17MC

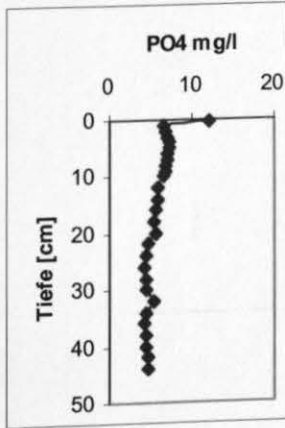
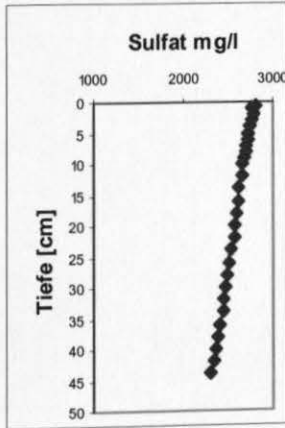
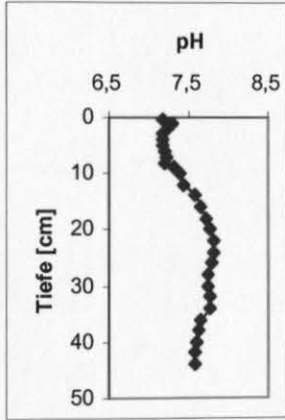
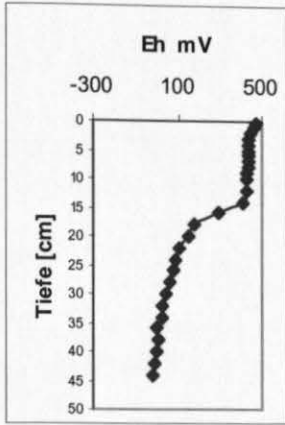
Gruppe III: 125MC



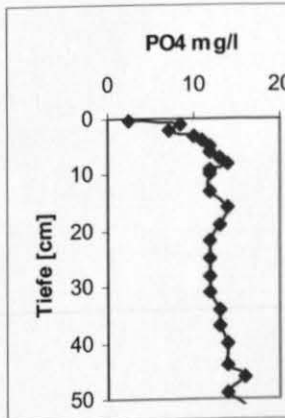
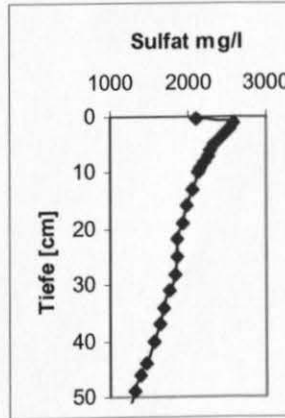
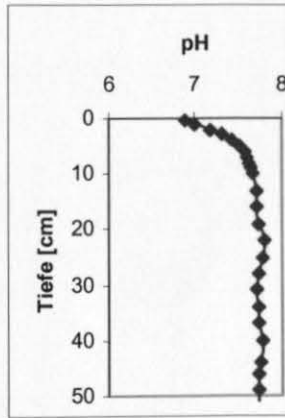
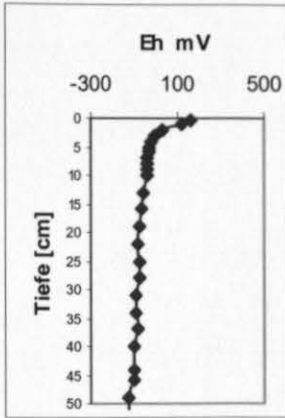
Gruppe I: 67MC



Gruppe II: 17MC



Gruppe III: 125MC





# Anorganisch-geochemische Signaturen peruanischer Auftriebssedimente und Porenwässer

Philipp Böning, Bernhard Schnetger & Hans-Jürgen Brumsack

In diesem Teilprojekt sollten die auf der Sonne Fahrt SO-147 beprobten peruanischen Auftriebssedimente und deren korrespondierende Porenwässer analysiert werden. Zusammenfassend werden vorgestellt:

- die anorganisch-geochemische Charakterisierung der Sedimente (Anreicherung/Verarmung von Haupt-/Spurenelementen, Vergleich mit anderen Auftriebssedimenten)
- die Porenwasserchemie (Diskussion frühdiagenetischer Prozesse unter Einbeziehung gelöster Nährstoff- und Festphasedaten) und
- eine Rekonstruktion des Auftriebsgeschehens vor Peru anhand des Elementverteilungsmusters im Kern 106KL.

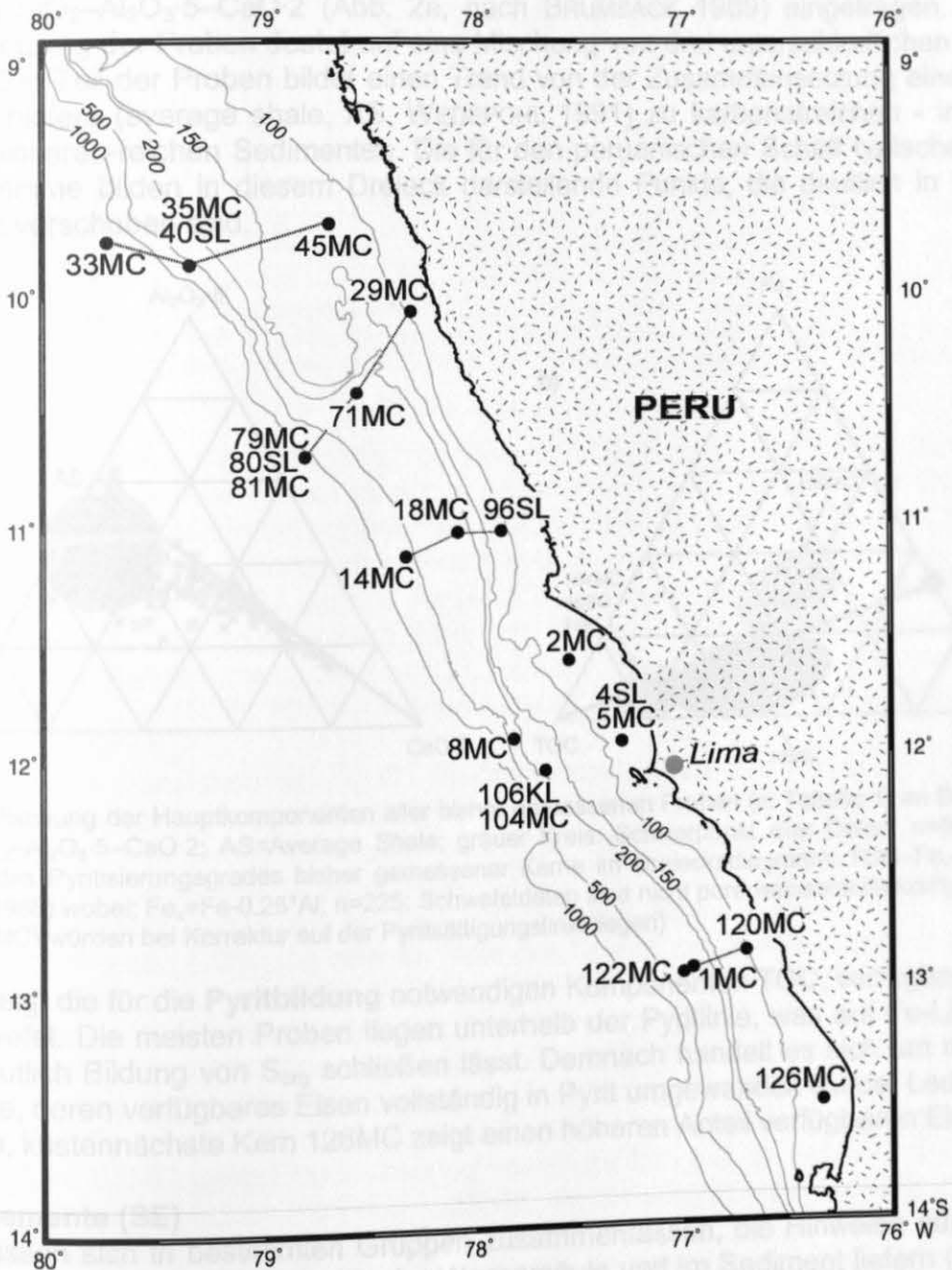


Abb.1: Probennahmelokationen vor der peruanischen Küste (Verbindungslinien = diskutierte Transekte)

**Material** Die quantitative Haupt/Spurenelementbestimmung an Sedimenten (Abb.1) und Spurenmetallbestimmung an Porenwässern wurde z. T. hochauflösend an folgendem Material durchgeführt:

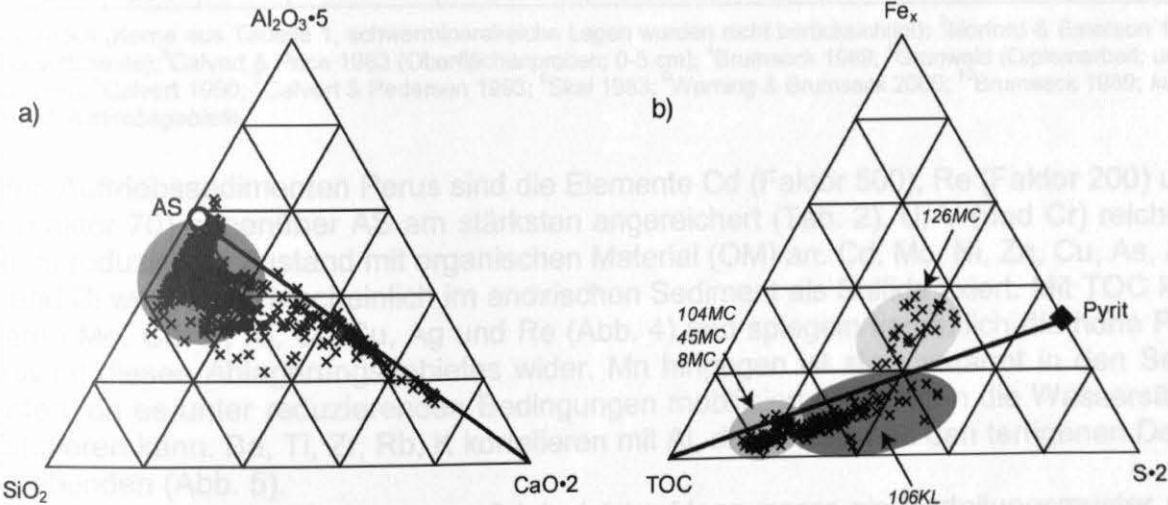
**Tab. 1:** Verwendetes Material

Sediment-Analyse (RFA, ICPMS)		Porenwasser-Analyse (ICPMS)	
Lange Kerne (SL, KL, KA)	Kurze Kerne (Mucs)	Lange Kerne (SL, KL, KA)	Kurze Kerne (Mucs)
106KL, 118KA, 4SL, 40SL, 80SL, 96SL	33MC, 35MC, 45MC, 29MC, 71MC, 79MC, 81MC, 18MC, 14MC, 2MC, 8MC, 5MC, 104MC, 126MC, 120MC, 122MC, 1MC	118KA, 96SL, 80SL, 40SL,	33MC, 35MC, 45MC, 29MC, 81MC, 18MC, 14MC, 2MC, 5MC, 104MC, 120MC, 1MC

**Methodik** Für die Messung an der RFA (n=800) wurde 600 mg Probenpulver mit 3600 mg Dillithiumtetraborat (Spectromelt) und ca. 1000 mg NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> bei 500°C über Nacht im Muffelofen verascht und anschließend zu Glastabletten geschmolzen. Für die Messung an der ICPMS wurde a) 100 mg Probenpulver in einem HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>-Gemisch nach der Methode von HEINRICHS et al. (1986) aufgeschlossen (n=500) und b) an Bord gepresstes, angesäuertes Porenwasser (1-2% HNO<sub>3</sub>) 1:25 verdünnt (n=220). Zur Überprüfung der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit wurden hausinterne und internationale Standards verwendet und an einigen Proben Doppelbestimmungen durchgeführt.

**Hauptkomponenten**

Für einen sedimentgeochemischen Überblick werden die Daten aller Kerne im Dreiecksdiagramm SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5-CaO·2 (Abb. 2a, nach BRUMSACK 1989) eingetragen. Die Zusammensetzung der Proben deutet auf eine Mischung von drei unterschiedlichen Endgliedern hin. Ein Teil der Proben bildet einen Trend von der Zusammensetzung eines mittleren Tonschiefers (average shale, AS, WEDEPOHL 1991) zu karbonatreichen - in diesem Fall foraminiferen-reichen Sedimenten. Die für den peruanischen Schelf typischen Diatomeenschlämme bilden in diesem Dreieck darstellende Punkte, die deutlich in Richtung SiO<sub>2</sub>-Ecke verschoben sind.



**Abb.2:** a) Mischung der Hauptkomponenten aller bisher gemessenen Proben (s. Tabelle 1) im Dreiecksdiagramm SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5-CaO·2; AS=Average Shale; grauer Kreis: Schwerpunkt aller Daten; n=800; b) Abschätzung des Pyritisierungsgrades bisher gemessener Kerne im Dreiecksdiagramm TOC-Fe<sub>x</sub>-S·2 (nach Brumsack 1988) wobei: Fe<sub>x</sub>=Fe·0.25·Al; n=225; Schwefeldaten sind nicht porenwassersulfatkorrigiert (Daten (außer 126MC) würden bei Korrektur auf der Pyritsättigungslinie liegen)

Abb. 2b zeigt die für die **Pyritbildung** notwendigen Komponenten TOC, verfügbares Eisen und Schwefel. Die meisten Proben liegen unterhalb der Pyritlinie, was auf Fe-Limitierung und vermutlich Bildung von S<sub>org</sub> schließen lässt. Demnach handelt es sich um anoxische Sedimente, deren verfügbares Eisen vollständig in Pyrit umgewandelt wurde. Lediglich der südlichste, küstennächste Kern 126MC zeigt einen höheren Anteil verfügbaren Eisens.

**Spurenelemente (SE)**

Die SE lassen sich in bestimmten Gruppen zusammenfassen, die Hinweise auf die Produktivität bzw. Redoxbedingungen in der Wassersäule und im Sediment liefern (z.B. BRU-



LAND 1983, CRUSIUS et al. 1996, CALVERT & PEDERSEN 1993, MORFORD & EMERSON 1999): „Gruppe 1“ umfasst die redox-sensitiven Elemente (Mn, Mo, Re, As, U, Cr, V), die sich unter suboxischen bis anoxischen Bedingungen im Sediment anreichern (Mn wird abgereichert). „Gruppe 2“ beinhaltet Elemente (biogene Fraktion), die stark an den Biozyklus gekoppelt sind (Cd, Ni, Zn, Cu, Ag) und sich ebenfalls unter sub/anoxischen Bedingungen anreichern. Diesen beiden Gruppen steht die Fraktion der Elemente gegenüber, die eindeutig auf terrigenen Eintrag zurückzuführen sind (Al, Ti, K, Zr; s. unten).

Tab. 2: SE-Anreicherungsfaktoren (gegen AS) verschiedener Auftriebsgebiete und anoxischer Becken

	Peru <sup>1</sup>	Arab. See <sup>2</sup>	Namib. Schelf <sup>3</sup>	Golf von Kalifornien <sup>4</sup>	Schelf Zentralkhile <sup>5</sup>	Schwarzes Meer <sup>6</sup>	Saanich Inlet <sup>7</sup>	Framvaren Fjord <sup>8</sup>	Cariaco Becken <sup>7</sup>	Mittelmeer Sapropel <sup>9</sup>
Cu	2.3	-	14.4	1.1	0.84	1.4	2.4	7.3	1	5.5
Zn	2.3	-	5.5	1.8	0.9	1.1	3.3	100	1.5	2
Ni	2.7	-	14.3	1.1	0.35	2.6	1	12	0.8	6.2
Ag	16	-	-	5.4	-	2 <sup>10</sup>	-	-	-	-
Cd	553	47	-	35.3	2.5	7.1 <sup>10</sup>	-	68	6.1	260
Mn	0.5	1.16	-	0.3	0.75	1.4	1.1	1.7	0.3	0.2
Cr	2.5	-	-	0.9	0.7	2.8	1.5	0.8	1.3	2.6
V	2.5	1.4	-	1.4	1.0	1.9	1.9	1.8	2.4	7.5
U	11	4.1	82	3.6	1.0	3.3	3.5	20.2	5.5	13.2
As	3.8	-	-	1.3	1.1	2.3 <sup>10</sup>	-	-	-	3.6
Sb	4.3	-	-	5	0.85	-	-	-	-	33.6
Mo	70	-	500	16.9	4.5	14.3	60	33.3	37	133
Re	200	201	-	-	18.4	162	-	-	-	1500

<sup>1</sup>diese Arbeit (Kerne aus Tabelle 1, schwermineralreiche Lagen wurden nicht berücksichtigt); <sup>2</sup>Morford & Emerson 1999 (Schelfsedimente); <sup>3</sup>Calvert & Price 1983 (Oberflächenproben; 0-5 cm); <sup>4</sup>Brumsack 1989; <sup>5</sup>Grunwald (Diplomarbeit; unveröff. Daten); <sup>6</sup>Calvert 1990; <sup>7</sup>Calvert & Pedersen 1993; <sup>8</sup>Skei 1983; <sup>9</sup>Warning & Brumsack 2000; <sup>10</sup>Brumsack 1989; *kursiv gedruckt: Auftriebsgebiete*

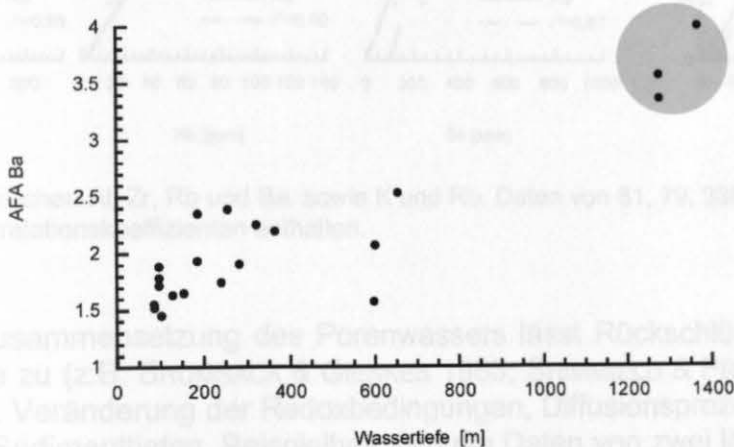
In den Auftriebssedimenten Perus sind die Elemente Cd (Faktor 500), Re (Faktor 200) und Mo (Faktor 70) gegenüber AS am stärksten angereichert (Tab. 2). U, V (und Cr) reichern sich im reduzierten Zustand mit organischen Material (OM) an. Cd, Mo, Ni, Zn, Cu, As, Ag, Sb und Bi werden wahrscheinlich im anoxischen Sediment als Sulfide fixiert. Mit TOC korrelieren Mo, Cd, V, Ni, Cr, Cu, Ag und Re (Abb. 4) und spiegeln vermutlich die hohe Produktivität dieses Ablagerungsgebietes wider. Mn hingegen ist stark verarmt in den Sedimenten, da es unter reduzierenden Bedingungen mobilisiert wird und in die Wassersäule diffundieren kann. Ba, Ti, Zr, Rb, K korrelieren mit Al, d.h. sie sind an den terrigenen Detritus gebunden (Abb. 5).

Die extrem hohe Anreicherung von Cd (zeigt im Meerwasser ein Verteilungsmuster wie Phosphat) in den peruanischen Sedimenten unterscheidet das Auftriebsgebiet von sämtlichen anoxischen Ablagerungsräumen (Tab. 2). Die Cd/Al-Verhältnisse vom peruanischen Schelf sind höher als die des Golfs von Kalifornien, des Schelfs vor Zentralchile, des Cariaco Beckens und des Schwarzen Meeres. Gründe dafür liegen in der höheren Produktivität und/oder besseren Erhaltung oder im Falle des Schwarzen Meeres in niedrigeren Element-Eintragsraten (BRUMSACK 1989) und im Falle des chilenischen Schelfs in der hohen Verdünnung durch klastischen Detritus (z.B. KLUMP et al. 2000). Die Zusammenstellung der Daten deutet darauf hin, dass nicht nur anoxische Becken, sondern auch Auftriebsgebiete eine effektive Senke für viele Spurenmetalle im Ozean darstellen.

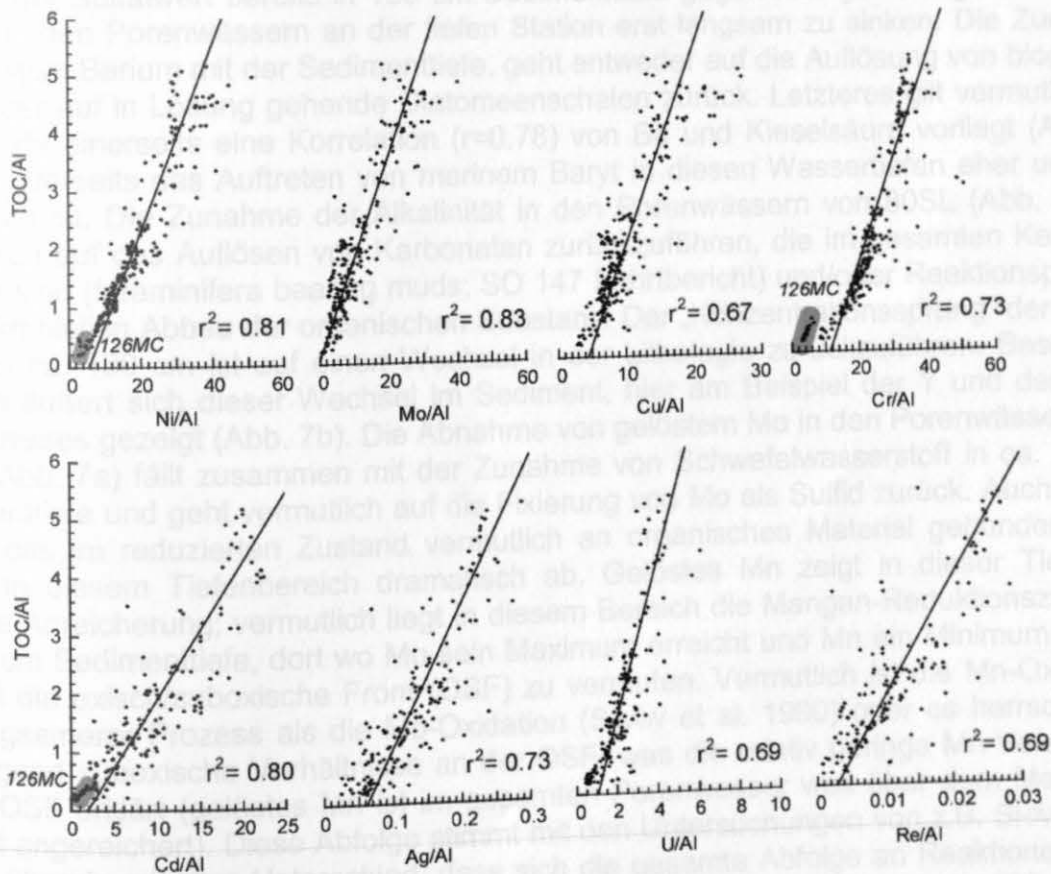
Die Kerne 81MC und 126MC fallen durch eine abweichende chemische Zusammensetzung auf. Kern 81MC weist Einschaltungen von Turbiditen auf (s. Fahrtbericht SO 147), was sich auch in chemischen Indikatoren äußert, die Schwerminerale (Zr/Al) und Feldspäte (K/Al, Rb/Al) repräsentieren. Ebenso zeigt dieser Kern, wie die anderen Tiefseekerne 33MC und 79MC keine Korrelation zwischen Ba und Al, sondern ein erhöhtes Ba/Al-

Verhältnis, das auf eine Anreicherung von biogenem Baryt hindeuten kann (s. auch Abb.3). Kern 126MC zeichnet sich durch niedrige Zr/Al, Cr/Al, Ni/Al (und Cd/Al) Verhältnisse aus, was vermutlich auf eine Verdünnung durch toniges Material aufgrund der Küstennähe zurückzuführen ist.

In den Tiefseekernen 79MC, 33MC und 81MC (Abb.3, grau markiert) zeigt sich eine deutlich höhere Ba-Anreicherung als in den küstennahen Kernen. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf die Bildung von biogenem Baryt während langer Sinkzeiten durch die tiefe Wassersäule (z. B. VON BREYMANN et al. 1990; DYMOND et al. 1992). Leider zeigt sich vorläufig nur für Ba ein wassertiefenabhängiges Verhalten.

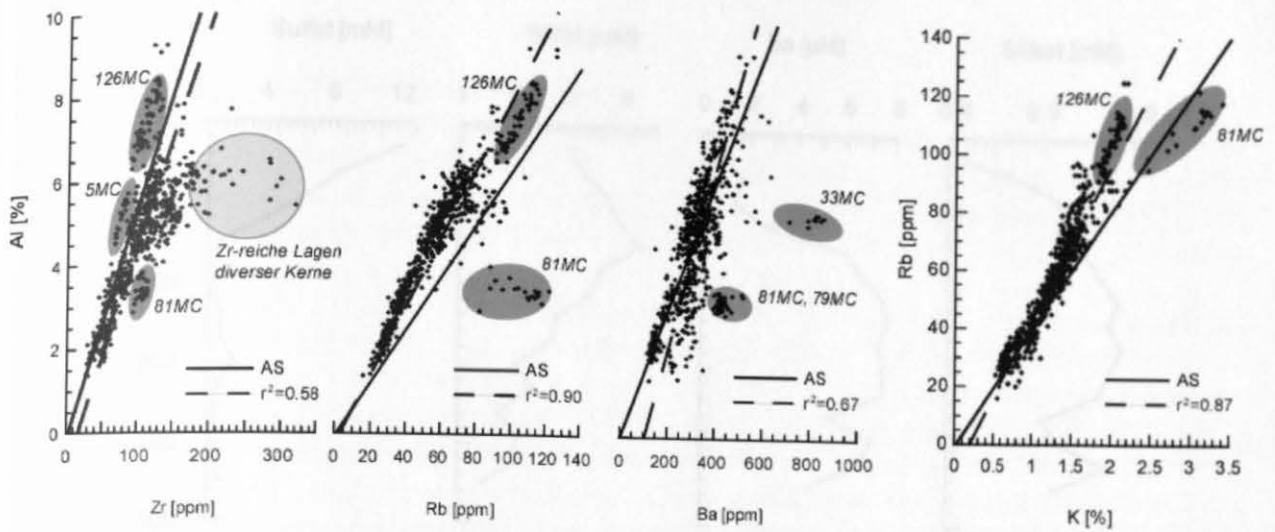


**Abb.3:** Abhängigkeit zwischen der Ba-Anreicherung in den peruanischen Sedimenten und der Wassertiefe. AFA=Anreicherungsfaktor, normiert auf die durchschnittliche andesitische Zusammensetzung. Jeder Punkt repräsentiert den Mittelwert eines Sedimentkernes.



**Abb.4:** Korrelation zwischen Al-normiertem TOC und verschiedenen Spurenelementen; grau unterlegt: 126MC (s. Text)



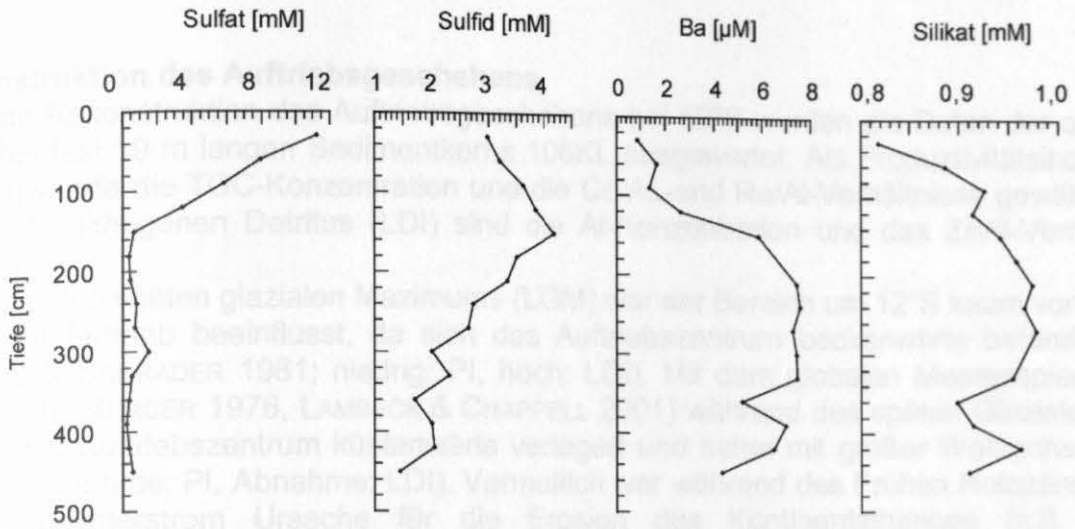


**Abb.5:** Korrelation zwischen Al, Zr, Rb und Ba, sowie K und Rb. Daten von 81, 79, 33MC (dunkelgrau unterlegt) sind nicht im Korrelationskoeffizienten enthalten.

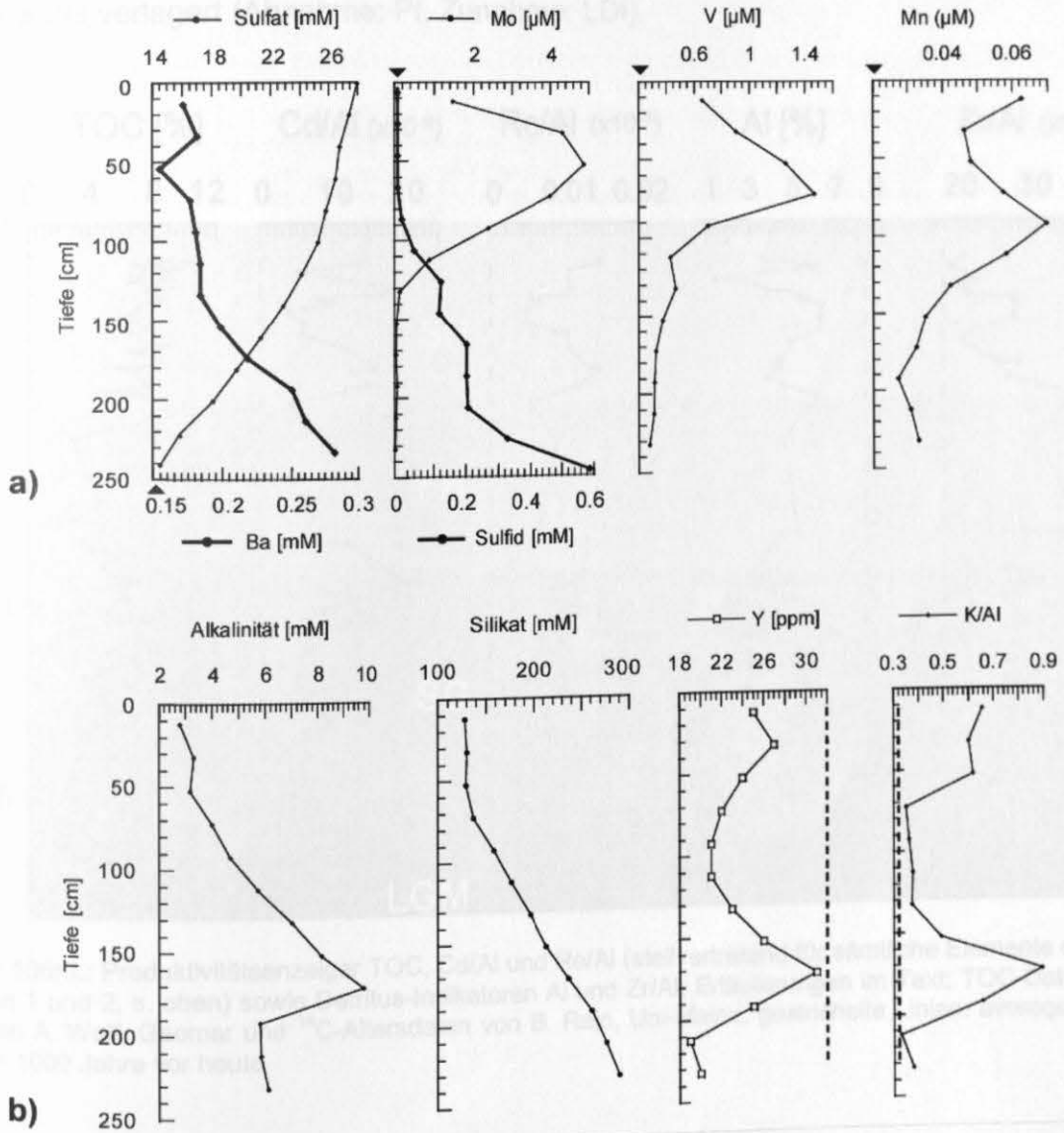
## Porenwässer

Die chemische Zusammensetzung des Porenwassers lässt Rückschlüsse auf frühdiagenetische Prozesse zu (z.B. BRUMSACK & GIESKES 1983; SHIMMIELD & PRICE 1986; SHAW et al. 1990), wie z.B. Veränderung der Redoxbedingungen, Diffusionsprozesse oder Advektion aus größeren Sedimenttiefen. Beispielhaft sind die Daten von zwei längeren Sedimentkernen aus unterschiedlichen Wassertiefen dargestellt.

Die Kerne 118KA und 80SL (96 und 1276 m Wassertiefe; Abb.6 und 7a) zeigen eine deutlich unterschiedliche Sulfatreduktionstiefe. Während an der Station aus der geringen Wassertiefe der Sulfatwert bereits in 150 cm Sedimenttiefe gegen Null geht, beginnt der Sulfatwert in den Porenwässern an der tiefen Station erst langsam zu sinken. Die Zunahme an gelöstem Barium mit der Sedimenttiefe, geht entweder auf die Auflösung von biogenem Baryt oder auf in Lösung gehende Diatomeenschalen zurück. Letzteres gilt vermutlich für 118KA, da einerseits eine Korrelation ( $r=0.78$ ) von Ba und Kieselsäure vorliegt (Abb. 6) und andererseits das Auftreten von marinem Baryt in diesen Wassertiefen eher unwahrscheinlich ist. Die Zunahme der Alkalinität in den Porenwässern von 80SL (Abb. 7b) ist vermutlich auf das Auflösen von Karbonaten zurückzuführen, die im gesamten Kern vorhanden sind (foraminifera bearing muds; SO 147 Fahrtbericht) und/oder Reaktionsprodukt des mikrobiellen Abbaus der organischen Substanz. Der „Konzentrationsprung“ der Alkalinität bei ca. 180 cm ist auf einen Wechsel in der Lithologie zurückzuführen. Besonders deutlich äußert sich dieser Wechsel im Sediment, hier am Beispiel der Y und des K/Al-Verhältnisses gezeigt (Abb. 7b). Die Abnahme von gelöstem Mo in den Porenwässern von 80SL (Abb. 7a) fällt zusammen mit der Zunahme von Schwefelwasserstoff in ca. 100cm Sedimenttiefe und geht vermutlich auf die Fixierung von Mo als Sulfid zurück. Auch gelöstes V, das im reduzierten Zustand vermutlich an organisches Material gebunden wird, nimmt in diesem Tiefenbereich dramatisch ab. Gelöstes Mn zeigt in dieser Tiefe die höchste Anreicherung; vermutlich liegt in diesem Bereich die Mangan-Reduktionszone. In ca. 50 cm Sedimenttiefe, dort wo Mo sein Maximum erreicht und Mn ein Minimum durchläuft ist die oxisch/suboxische Front (OSF) zu vermuten. Vermutlich ist die Mn-Oxidation ein langsamerer Prozess als die Mo-Oxidation (SHAW et al. 1990) oder es herrschen überwiegend suboxische Verhältnisse an der OSF, was die relativ geringe Mn-Verarmung in der OSF erklärt (gelöstes Mn ist im gesamten Porenwasser weit über dem Meerwasserwert angereichert). Diese Abfolge stimmt mit den Untersuchungen von z.B. SHAW et al. (1990) überein mit dem Unterschied, dass sich die gesamte Abfolge an Reaktionen nicht bis in 20 cm Sedimenttiefe, sondern aufgrund der Tiefseebedingungen bis in 150 cm Sedimenttiefe erstreckt.



**Abb.6** Porenwasserprofile von Sulfat, Sulfid, Ba und Silikat (118KA). Sulfat/Sulfid-Daten (BGR)



**Abb.7 a)** Porenwasserprofile von Sulfat, Ba, Sulfid, V, Mo, und Mn (80SL). **b)** Porenwasserprofile von Alkalinität, Silikat sowie Teufenprofile von K/Al und Y (80SL). Dreieck = Meerwasserwert; gestrichelte Linie = average shale; Sulfat/Sulfid-Daten (BGR).

Rekonstruktion des Auftriebsgeschehens

Für eine Rekonstruktion des Auftriebsgeschehens bei 12°S wurden die Daten der oberen 12m des fast 19 m langen Sedimentkerns 106KL ausgewertet. Als Produktivitätsindikatoren (PI) wurde die TOC-Konzentration und die Cd/Al- und Re/Al-Verhältnisse gewählt. Indikator für lithogenen Detritus (LDI) sind die Al-Konzentration und das Zr/Al-Verhältnis (Abb.8).

Während des späten glazialen Maximums (LGM) war der Bereich um 12°S kaum vom küstennahen Auftrieb beeinflusst, da sich das Auftriebszentrum beckenwärts befand (z.B. DEVRIES & SCHRADER 1981; niedrig: PI, hoch: LDI). Mit dem globalen Meeresspiegelanstieg (z. B. MERCER 1976, LAMBECK & CHAPPELL 2001) während des späten Glazials (SG) wurde das Auftriebszentrum küstenwärts verlagert und nahm mit großer Wahrscheinlichkeit zu (Zunahme: PI, Abnahme: LDI). Vermutlich war während des Frühen Holozäns (FH) der Peru-Unterstrom Ursache für die Erosion des Kontinentalhanges (z.B. DEVRIES&PEARCY 1982) und somit für die fehlende geologische Überlieferung verantwortlich. Das Auftriebsgeschehen nahm ab dem Späten Holozän (SH) stetig zu (PI), wurde aber während des 2. Neoglazials durch das Absinken des Meeresspiegels (CLAPPERTON 1993a) beckenwärts verlagert (Abnahme: PI, Zunahme: LDI).

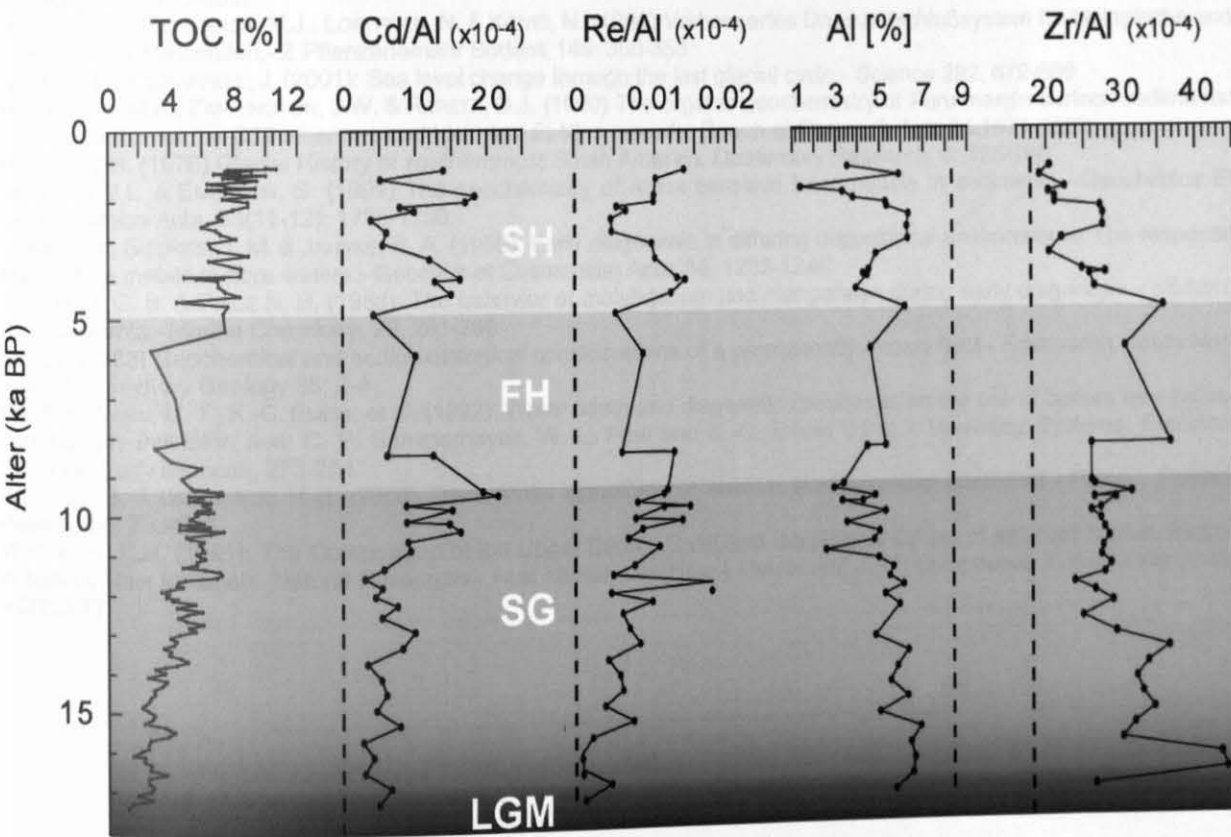


Abb. 8: 106KL: Produktivitätsanzeiger TOC, Cd/Al und Re/Al (stellvertretend für sämtliche Elemente der SE-Gruppen 1 und 2, s. oben) sowie Detritus-Indikatoren Al und Zr/Al; Erläuterungen im Text; TOC-Daten (alle Gruppen 1 und 2, s. oben) sowie <sup>14</sup>C-Altersdaten von B. Rein, Uni-Mainz; gestrichelte Linien: average shale; ka BP = 1000 Jahre vor heute

Danksagung

Wir danken C. Kriete (BGR), A. Wolf (Geomar Kiel) und B. Rein (Uni Mainz) für die Bereitstellung ihrer Daten.

## Literatur

- BRULAND, K.W. (1983): Trace Elements in Sea-water.- Aus: Chemical Oceanography 8 (J.P. RILEY & R. CHESTER, Hrsg.), Academic Press, London, 45, 157-220.
- BRUMSACK, H.-J. & GIESKES, J. (1983): Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico.- Marine Chemistry 14, 89-106
- BRUMSACK, H.-J. (1988) Rezente, Corg-reiche Sedimente als Schlüssel zum Verständnis fossiler Schwarzschiefer.- Habilitationsschrift, Universität Göttingen.
- BRUMSACK, H.-J. (1989): Geochemistry of Recent TOC-rich Sediments from the Gulf of California and the Black Sea.- Geol. Rundschau 78/3, 851-882.
- CALVERT S.E. (1990) Geochemistry and origin of the Holocene sapropel in the Black Sea.- Aus: ITTEKKOT V., KEMPE S., MICHAELS W. & SPITZY A. (Hrsg.) Facets of Modern Biogeochemistry. Springer, Berlin, 326-352.
- CALVERT S.E. and PRICE T.F. (1983) Geochemistry of Namibian shelf sediments.- Aus: Suess E. & Thiede, J. (Hrsg.) Coastal Upwelling, Its Sediment Record. Part A, 337-377.
- CALVERT, S.E. & PEDERSEN, T.F. (1993): Geochemistry of Recent Oxidic and Anoxic Marine Sediments: Implications for the Geological Record.- Mar. Geol., 113, 67-88.
- CLAPPERTON, C. (1993a) Quaternary Geology and geomorphology of South America.- Elsevier Sci Publ., Amsterdam
- CRUSIUS, J., CALVERT, S., PEDERSEN, T. & SAGE, D., (1996) Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition.- Earth and Planetary Science Letters 145(1-4): 65-78.
- CUSHING, D.H. (1971) Upwelling and Fish Production.- Adv Mar Biol 9:255-334
- DE VRIES, T.J. & PEARCY, W.G. (1982) Fish debris in sediments of the upwelling zone off central Peru: A late Quaternary record.- Deep-Sea Research 29(1A): 87-109.
- DE VRIES, T.J. & SCHRADER, H. (1981) Variation of upwelling/oceanic conditions during the latest Pleistocene through Holocene off the central Peruvian coast: a diatom record.- Mar. Micropaleont. 6(2): 157-167.
- DYMOND, J., E. SUESS, et al. (1992): Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity.- Paleoceanography 7(2): 163-181.
- HEINRICHS, H., BRUMSACK, H.J., LOFTFIELD, N. & KÖNIG, N. (1986) Verbessertes Druckaufschlußsystem für biologische und anorganische Materialien.- Z Pflanzenernähr Bodenk 149: 350-353
- LAMBECK, H. & CHAPPELL, J. (2001): Sea level change through the last glacial cycle.- Science 292, 679-686
- MCCAFFREY, M.A., FARRINGTON, J.W. & REPETA, D.J. (1990) The organic geochemistry of Peru margin surface sediments: I. A comparison of the C37 alkenone and historical El Niño records. Geoch et Cosmoch Acta 54:1671-1682
- MERCER, J.H. (1976) Glacial History of southernmost South America. Quaternary Research, 6: 125-166.
- MORFORD, J.L. & EMERSON, S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments.- Geochimica Et Cosmochimica Acta, 63(11-12): 1735-1750.
- SHAW, T. J., GIESKES, J. M. & JAHNKE, R. A. (1990): Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore waters.- Geochim et Cosmochim Acta, 54, 1233-1246
- SHIMMIELD, G. B. & PRICE N. B. (1986): The behavior of molybdenum and manganese during early diagenesis - offshore Baja California.- Marine Chemistry, 29, 261-280
- SKEI, J. (1983) Geochemical and sedimentological considerations of a permanently anoxic fjord - Framvaren, south Norway.- Sedimentary Geology 36: 2-4
- VON BREYMANN, M. T., K.-C. EMEIS, et al. (1992). Water depth and diagenetic constraints on the use of barium as a palaeoproductivity indicator. aus: C. P. Summerhayes, W. L. Prell and K.-C. Emeis (Hrsg.): Upwelling Systems: Evolution Since the Early Miocene, 273-284.
- WARNING, B. & BRUMSACK, H.-J. (2000) Trace metal signatures of eastern Mediterranean sapropels.- Palaeo, Palaeo, Palaeo 158: 293-309.
- WEDEPOHL, K.H. (1991): The Composition of the Upper Earth's Crust and the Natural Cycles of selected metals. Metals in Natural Raw Materials. Natural Resources.- Aus: MERIAN, E. (Hrsg.) Metals and Their Compounds in the Environment VCH: 3-17.



## **Meteoric pore water in dated marine sediment cores off Callao, Peru**

Cornelia Kriete<sup>1\*</sup>, Axel Suckow<sup>2</sup> & Bodo Harazim<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR), Stilleweg 2, 30655 Hannover, Germany

<sup>2</sup> Leibniz Institute for Applied Geosciences (GGA), Stilleweg 2, 30655 Hannover, Germany

\* corresponding author (E-Mail: C.Kriete@bgr.de, Tel. 49(511) 643 2699 Fax 49(511)6433664)

### **ABSTRACT**

During cruise SO 147 of the German research vessel SONNE, a large decrease in salinity with depth was found in the pore water at a site about 10 sea miles off Callao, Lima, Peru.

Concentrations of the major and conservative elements (e.g., Na, K, Cl, B, Br) decrease at the same ratios. Deuterium ( $\delta D$ ) and oxygen-18 ( $\delta^{18}O$ ) data reveal the meteoric origin of the freshwater end member. These parameter values indicate a mixture of 30 % seawater and 70 % freshwater at a depth in sediment of about 10 m.

Sedimentation rates determined by gamma spectrometry range between 2 – 4.5 mm/a for the last century and exceed values derived from  $^{14}C$  data for about 3000 – 9000 years by a factor of five, indicating strongly varying sedimentation conditions.

Submarine discharge of groundwater into the Pacific Ocean and meteoric paleowater trapped in the sediments during the last glaciation and diffusing within the pore volume are a possible explanation for the origin of the freshwater end member of the pore water. The shallow water depth within the range of glacial sea level changes and sedimentological evidence for an erosion horizon underline the possibility for the occurrence of trapped meteoric paleowater. Submarine groundwater discharge from the Lima aquifer to the sea is known. The depth profiles of the conservative chemical and isotope hydrological tracers are explained by a conceptual mathematical model. It takes into account possible variations of groundwater flow due to different hydraulic pressures depending on sea level. The model shows that advection can be neglected. Therefore the depth profiles of conservative tracers in the pore waters can be explained by a diffusive mixture between sea water from the sediment water interface and meteoric water from below.

## INTRODUCTION

The shelf and continental slope off Peru are influenced by upwelling of marine bottom water and El Niño Southern Oscillation (ENSO) cycles. Sediments are rich in organic matter and laminated at the depth of the oxygen minimum zone and bioturbated above and below. Large diagenetic changes within the sediment are caused by large amounts of organic matter. Oceanographic, sedimentary and geochemical data show large spatial and temporal variations.

A variety of pore water characteristics was found in this area in several long cores drilled during Leg 112 of the Ocean Drilling Program [1,2,3]: They drilled through gas hydrates on the continental slope where a decrease of salinity in the pore water with depth was observed. On the continental shelf they found an increase in salinity of the pore water with sediment depth in several cores, explained by fossil brines resulting from evaporation of seawater. In contrast, a decrease in salinity was observed in one of the middle slope cores below 200 m sediment depth. The origin of this low salinity water is not clear. It is possibly due to dilution by Middle to Late Miocene freshwater while the ridge was subaerially exposed [4].

During cruise SO147 of German research vessel SONNE in July 2000 we found a large decrease in pore water salinity with depth at a shallow-water location in the South Salaverry Basin (Fig. 1). The cores in which relatively fresh pore water was found were sampled in the "mud lens near Callao", a more than 25-m-thick sedimentary body deposited in a niche. It has higher sedimentation rates than the surrounding because it is less affected by the high-energy undercurrent [5]. The aim of this paper is to describe and explain this decrease in the salinity of the pore water.

## METHODS

Three sediment cores were taken at the site off Callao with sampling devices reaching to different sediment depths at almost the same position. The water depth is 96 m, the lateral distance between the cores is less than 100 m. MC stands for multicorer, KA for long box corer and SL for gravity corer:

5 MC	11°56.95'S,	77°18.04'W	(core length 48 cm)
118 KA	11°56.90'S,	77°18.03'W	(core length 442 cm)
4 SL	11°56.95'S,	77°18.03'W	(core length 988 cm)

The cores from the multicorer were taken immediately to the cool lab (about 4 °C) and extruded from the liner. The disturbed outer part of the core was removed, the inner part cut into slices 0.5 cm to 2 cm thick and transferred to the 125 mL HD-PTFE containers of the pore water press.



The long box and gravity cores were cut into 1 m sections without taking them out of the liners, sealed with a cap at each end and placed in cold storage. Each of these 1 m sections was split into half-core segments. One half was used for stratigraphic description, the other for pore water analysis. The whole procedure was carried out in the cool lab as fast as possible to minimize oxidation during subsampling.

For contamination-free preparation of pore water samples we used the newly designed BGR pore water press with Tefzel LUER LOCK® outlets for the sample water, self-locking seawater-proof V4A stainless steel inert-gas valves. Pore water was pressed from the core samples under a 4 – 8 bar argon atmosphere through 0.45  $\mu\text{m}$  cellulose nitrate filter paper and collected directly in 25 mL argon-flushed containers for storage.

Immediately after extraction, redox potential (Eh) and pH were determined using temperature-compensated Pt-Ag/AgCl and pH electrodes, respectively, and conductivity using a WTW conductivity meter.

Chloride, bromide and sulfate were analyzed onboard within 24 hours with a DIONEX IC 20 ion chromatograph consisting of an EG 40 eluant generator, AS 50 thermal column compartment, AS 50 autosampler, and the chromatography software PEAKNET. The standard IAPSO seawater used for quality control was determined to better than 2 % accuracy.

The samples from the 4 SL core were not analyzed immediately after recovery, but after the salinity decrease with depth in core 118 KA was discovered. The redox-sensitive measurements, therefore, have to be interpreted with caution.

The squeeze cakes were freeze-dried on board. After milling to less than 40  $\mu\text{m}$  particle size in an agate mill, the samples were fused with Li metaborate and analyzed by X-ray fluorescence using Philips PW 1480 and PW 2400 wavelength dispersive spectrometers. The instruments have a precision better than 0.5 % for the major elements.

One fraction of the pore water was acidified onboard with  $\text{HNO}_3$  and analysed in the BGR laboratory for the major elements by ICP-OES. During the analysis of these samples, the quality control standards were analyzed with an accuracy of better than 5 to 7 %, depending on the element.

Pore water samples were analysed for the stable isotopes deuterium and oxygen-18. A chromium reactor was used to reduce 1  $\mu\text{L}$  of each water sample to hydrogen (Finnigan H/Device). The deuterium in the hydrogen gas was analyzed using a dual inlet mass spectrometer (Finnigan Delta-S). A continuous flow method was used for oxygen-18. Five milliliters of the water were equilibrated isotopically with the gas in the headspace containing



0.3 % or 0.5 % of CO<sub>2</sub> in pure helium. This equilibrated gas was purified in a dedicated GC system (Finnigan Gas Bench) and the resulting CO<sub>2</sub> peak introduced into the same mass spectrometer as used for deuterium using an open split. Isotope values are normalised to the VSMOW standard (Vienna Standard Mean Ocean Water) and expressed as  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  in ‰. Precision of the method, as obtained from overall reproducibility of quality assurance standards measured over times of several months in all runs, was 0.8 ‰ and 0.18 ‰ for  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$ , respectively.

Samples for gamma spectrometric dating were taken onboard by extruding the sediment of one of the cores from the 5 MC multicorer and cutting it into 1 cm slices. The samples were freeze-dried and analyzed by gamma-spectrometry for <sup>137</sup>Cs (anthropogenic fallout); <sup>210</sup>Pb, <sup>214</sup>Pb, and <sup>214</sup>Bi for <sup>210</sup>Pb<sub>exc</sub> dating; and <sup>228</sup>Ac and <sup>212</sup>Pb for <sup>226</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra deficiency dating. Details of the analytical procedure, self-absorption correction and standardization are described in [6] and [7]. LabData software was used for data handling [8]; this software was also used to routinely compute <sup>210</sup>Pb sediment ages using the constant flux (cf), constant initial concentration (cic) and constant sedimentation rate (csr) age dating models [9].

## RESULTS

### Sediment Description

The stratigraphic descriptions of the cores 118 KA and 4 SL correlate well (Kudrass, pers. comm.). No sedimentological description of core 5 MC is available, because the entire core was used for the analyses. The major element profiles measured by XRF show no significant offset between the lowermost sample from 5 MC and the sample from the corresponding depth in 118 KA.

In an echosounder section parallel to the coast through the South Salaverry Basin, a reflective layer with a rather rough surface was identified at a depth of about 10 m (varying from 2 m to 15 m) below the seafloor (Reinhardt, pers. comm.). The overlying sediments are stratified and fill in the low places in this rough surface. It seems likely that at this shallow water depth the rough surface marks an erosion horizon from a time of low sea level.

The material deposited in the oxygen minimum zone consists of diatomaceous mud to diatom-bearing mud in several laminated sequences. The SiO<sub>2</sub> content varies between 48 and 66 wt.% (mean 56 wt.%), the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content between 8 to 18 wt.% (mean 11 wt.%). The profile of the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio with depth in the cores is shown in Figure 2. Taking into account that this ratio is normally 3.37 for deep-sea clay and for near-shore mud [10, 11], the excess Si with respect to

Al can be explained in two ways: a higher opaline test content or higher quartz content. Opaline tests might be identified on the basis of their germanium content, but no analytical data for Ge in the cores are available. The quartz concentration in the cores usually correlates with the zirconium concentration, because quartz and zircon behave similarly during weathering, transport and sedimentation [12]. Therefore, the Si/Zr ratio is indicative of excess SiO<sub>2</sub> in quartz. This ratio is also shown in Figure 2. The SiO<sub>2</sub>/Zr ratio increases down to a depth of 50 cm in the sediment and is almost constant below this depth. Taking the zirconium content as an indicator for quartz, this implies that the younger sediment layers contain less biogenic SiO<sub>2</sub> than the older layers (Fig. 2).

There is a distinct maximum in the SiO<sub>2</sub>/Zr ratio at a sediment depth of about 4 mbsf and a minimum just below. At the same depth as the SiO<sub>2</sub>/Zr minimum there is a maximum in the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. At this depth, a pebble of 6 cm diameter was observed (but not sampled and analyzed), indicating input of coarse detrital material, i.e., quartz, and a high-energy environment during deposition.

Calcareous fossils are scarce or absent. The CaCO<sub>3</sub> content (calculated from bulk Ca determination, corrected for the Ca content of silicate matter and apatite) has a mean value of 1.4 % and does not exceed 6 wt.%.

Gamma spectrometric results for core 5 MC are given in Figure 3 as depth profiles of the specific activities of <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb, and <sup>214</sup>Pb, and as the <sup>212</sup>Pb/<sup>214</sup>Pb activity ratio. Anthropogenic <sup>137</sup>Cs is detectable down to a depth of 19 cm, indicating that the sediments were deposited after the atmospheric nuclear weapon testing and the resulting fallout peak in 1963. The depth profile of <sup>214</sup>Pb activity shows constant values for <sup>214</sup>Pb, and hence <sup>226</sup>Ra, with depth within the precision of the measurements. <sup>210</sup>Pb is in radioactive disequilibrium with <sup>214</sup>Pb down to a depth of 33 cm, implying that the sediments above this depth are younger than approximately 130 years. After the sealed samples had been stored for four weeks, the <sup>212</sup>Pb/<sup>214</sup>Pb activity ratio was equivalent to the <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra activity ratio, showing a large scatter and increasing with depth.

AMS <sup>14</sup>C ages in core 4 SL were determined (Rein and Sirocko 2001, unpublished data) to be 3325 ± 35 BP at a depth of 99 cm and 9400 ± 55 BP at a depth of 685 cm.

### Pore water

The most remarkable result is the decrease of salinity of pore water from 35 in seawater and in the top several centimeters of sediment to 13 at a depth of 10 m in the core. Chloride, bromide,

sodium, potassium, calcium, magnesium, and boric acid ions are not redox-sensitive and show the same relative decrease in concentration with depth (Fig. 4).

A significant offset in some of the profiles can be seen between the lowermost sample of 5 MC and the shallowest of 118 KA. This may be due to the use of different sampling devices, from local variability or from loss of sediment material in 118 KA. Nevertheless, the offset does not affect the general trend.

The salinity of the pore water at 10 mbsf corresponds to a mixture of 30 % seawater and 70 % fresh water, the latter assumed to have zero salinity. A linear extrapolation of the curves leads to pure fresh water at a sediment depth of about 15 m.

Redox-sensitive parameters show diagenetic changes typical of cores from upwelling areas with sediments rich in organic matter: Eh decreases from zero to -150 mV within 2 m and then stays more or less constant below that depth. Sulfate concentration is the highest at the sediment surface and is nearly zero at a depth of 1.5 m in the core due to microbial sulfate reduction. It is not clear whether the elevated sulfate content in samples from core 4 SL (at 8–10 m depth in Fig. 5) result from oxidation of sulfide between sample collection and analysis or reflects a real signal.

$\delta^{18}\text{O}$  values for the pore water decrease linearly with depth from 0 down to -5 ‰ SMOW and  $\delta\text{D}$  values from 0 down to about -40 ‰ SMOW. In a graph of  $\delta\text{D}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  for cores 118 KA and 4 SL, the values plot along a line parallel to the global meteoric water line [13] with a deuterium excess (y-axis intercept in Fig. 6) of roughly zero. A linear least squares fit to the  $\delta\text{D}$  depth profile of core 118 KA has a correlation coefficient of 0.994. However, the extrapolation of this fit to the depth of the samples from core 4 SL shows that the  $\delta\text{D}$  values from 4 SL are significantly more positive by about 5–10 ‰ (solid line in Fig. 7).

For comparison, the pore water from another core taken at a similar distance from the coast and at a similar water depth was analyzed. Core 128 KA was taken in the East Pisco Basin (13°30.84'S, 76°21.02'W, 86 m water depth), about 1.5° south of the first site. The salinity was constant throughout the core and stable isotope values clustering around mean values of  $1.4 \pm 0.4$  ‰ for  $\delta\text{D}$  and  $0.5 \pm 0.06$  ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  were determined (Fig. 6 & 7).

## DISCUSSION

### Sedimentation rates

The depth profiles for the different age models are given in Figure 8. The basic model assumptions and the mathematical formulas are described elsewhere and not repeated here [9, 14]. Bioturbation was not regarded since the sediments are visibly layered and lie within the oxygen minimum zone. The agreement between the different gamma spectrometric dating models is reasonable (curves for  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in Fig. 8). Differences in age at a certain depth between the different models reflect the fact that the inherent assumptions are not strictly fulfilled for any of the dating models: Age dating using  $^{137}\text{Cs}$ , the  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  activity ratio [15], and the csr model for  $^{210}\text{Pb}$  assume that the sedimentation rate was constant during the time span "visible" for the nuclide, which is roughly 25 years for  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ , 40 years for  $^{137}\text{Cs}$  and 100 years for  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  (csr model). The cf and the cic models for  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  do not assume a constant sedimentation rate during the last century, but a constant flux of  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  to the sediment (cf model) or that the initial activity of  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  at the sediment surface was constant with time (cic model). None of these assumptions was expected to be strictly valid. A sedimentation rate constant in time is not very probable, due to the known existence of strongly varying currents near the seafloor and the varying influence of El Niño and La Niña on both the marine environment and sediment transport and erosion on land. If the assumption of a constant flux of  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  into the sediment is valid, the total  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  inventory in different cores taken in environments with the same conditions should be constant. The inventories of  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  from cruise SO 147 vary by a factor of 5 between 20 kBq/m<sup>2</sup> and 100 kBq/m<sup>2</sup> (Suckow, unpubl. data). From the fact that the decrease in  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  activity with depth is not monotonic it is evident that the initial concentration of  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  was not constant with time. This feature is less evident in 5 MC than in other cores from the same cruise (Suckow, unpubl. data). Thus, the variation in the model ages obtained for the same depth reflects the difficulty to derive an absolute age within this time range. Despite these problems, the difference between the gamma spectrometric model ages is less than 20% above 30 cmbsf.

More interesting is the fact that very different sedimentation rates result if different time scales of sedimentation are considered. Figure 8 also shows sedimentation rates resulting if radiocarbon ages for core 4 SL (Rein and Sirocko, 2001, unpubl. data), reservoir corrected by 800 years are converted into sedimentation rates for the top 7 m of sediment. The resulting mean sedimentation rates of 0.4 mm/a and 0.8 mm/a for the last three and nine millennia, respectively, are about a factor of 5 smaller than the sedimentation rate of between 2 and 4.5 mm/a derived by gamma spectrometry for the last century. The reason for this finding could be an increase in

the sedimentation rate, possibly due to human activities, like deforestation. On the other hand, it could also reflect that the sediments in this near-shore region are being reworked: Reworking of part of the sediment column from time to time, as a result of earthquakes or an increase in the strength of marine currents, could cause the "net" measured sedimentation rate to be much smaller than would be measured if the sediment was undisturbed: The rate calculated over the core as a whole, deposited over a period of several millennia, is much smaller than that calculated for core intervals of several centimeters. A decision about whether an increase in sedimentation rate is a result of human activities or the sedimentation rate is naturally dependent on the observed time scale cannot be made within the scope of this study.

In any case sediment at 15 mbsf is older than 9000 years.

### **Pore water**

There are several possible explanations for the salinity decrease with depth in continental shelf or slope sediments:

- Decomposition of gas hydrates: This process would lead to increasing  $\delta^{18}\text{O}$  values with depth [16]. Gas hydrates are known to occur off Callao at water depths of 3000–4000 m but not at the water depth and in the area in which the cores discussed here were taken.
- Decrease in salinity due to diagenetic processes, e.g., compaction and dewatering of clay minerals. This process can only take place at the elevated temperatures at more than 550 mbsf, which is much deeper than the cored depth [3].
- Ultrafiltration during fluid movement along fault planes. This explanation is implausible for such young sediments, would not lead to an almost linear gradient over 10 m sediment depth, and would not influence the  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of the pore water.

Entrapment of meteoric water or flow of groundwater are the explanations we favorite. Published stable isotope values for surface water in the Pacific Ocean range between  $-1\text{‰}$  and  $1\text{‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}$  [17]. Seawater during the last glacial maximum had  $\delta^{18}\text{O}$  values of about  $0.7\text{‰}$ – $1.1\text{‰}$  as Schrag et al. [18] calculated by numerical modeling of several OPD sites in the Atlantic. At site 687 of ODP Leg 112 (Fig. 1), Suess and v. Huene et al. [3] found a  $\delta^{18}\text{O}$  value of  $-0.5\text{‰}$  in pore water at a depth of 51–56 mbsf. We therefore conclude that, on the one hand, the pore water in core 128 KA is equivalent to present-day seawater from the point of view of stable isotopes. On the other hand, the more negative values of pore water in cores 4 SL and 118 KA cannot be of marine origin and, therefore, require a different explanation. The distribution of  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values for pore water along the meteoric water line can be explained by mixing of seawater with

meteoric water without assuming any evaporative enrichment or diagenetic alteration of the water.

Groundwater in Chile, Paraguay and Bolivia has  $\delta^{18}\text{O}$  values between -5 and -12 ‰ and  $\delta\text{D}$  values between -40 and -97 ‰ [19, 20, 21 and Suckow, unpubl. data]. No values for  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  are known for groundwater between the Andes and the Pacific Ocean between the equator and 15°S.  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values for groundwater have a large range, influenced by the geological and hydrological setting in the infiltration area. Therefore, these values cannot be predicted for a groundwater end member if it is present in the pore water of the cores. Nevertheless, on the basis of the salinity and isotopic values the pore water can be interpreted as a mixture of modern sea water and groundwater. The Na and  $\delta\text{D}$  depth profiles for 118KA both show a nearly linear decrease with slopes of -720 mg/L m for Na and -5 ‰/m for  $\delta\text{D}$ . Taking the initial Na concentration of 10 g/L, this would lead to a fresh water end member at a depth of 15 m with a  $\delta\text{D}$  value of -75 ‰.

The origin of this end member may be submarine groundwater discharge or fossil meteoric water trapped in the sediments during the last glaciation when the sea level was lower than today. Both possibilities are described in literature. Hathaway et al. for example, discovered relatively fresh groundwater in several cores on the North Atlantic shelf up to 250 km offshore [22]. They explained this phenomenon in some cores by deep-lying aquifers and in one case as relict Pleistocene water.

The investigated cores were obtained from a shallow water depth of 96 m. This area may have fallen dry during glacial times, in which land extended far seaward of the present coastline. The assumed former land surface could correspond to the observed rough surface in the echosounder section, which is interpreted as an erosion horizon. During this time of subaerial exposure, freshwater may have infiltrated into the shelf sediments and become entrapped during the subsequent transgression.

Submarine groundwater discharge has gained much attention in recent time [23, 24, 25, 26] because of its impact on geochemical budgets.

Moore [25] denotes such submarine groundwater discharge locations as "subterranean" estuaries because of their similarity to "normal" estuaries. They can be detected on the basis of a salinity decrease and geochemical tracers in the water column, e.g.,  $^{222}\text{Rn}$ , Ra isotopes [24], or Ba [26] or with geophysical methods, e.g. electromagnetics [27, 28].

On the basis of the shape of the isotope depth profiles groundwater discharge at this site today seems unlikely: Advection would transport the groundwater signal to the sediment surface. Only if vertical advection velocities become very small or negligible, molecular diffusion within the pores could create the nearly linear observed depth profile. Such a profile can be obtained under steady-state conditions if the diffusive flux  $j_{Diff}$  equals the advective flux  $j_{Adv}$ :

$$j_{Adv} = j_{Diff} \quad ; \quad v \cdot c(x) = -D \cdot \frac{dc(x)}{dx} ,$$

where  $D$  is the (effective) diffusion constant,  $v$  the vertical component of advection (distance velocity), and  $c(x)$  is the depth-dependent concentration in question (here the isotope values). Since we model the measured depth profile within the sediment, assume the sediment porosity to be constant and use the distance velocity instead of darcy velocity, the equation is independent from porosity. The solution to this differential equation is an exponential function:  $c(x) = A \cdot \exp(-vx/D) + B$ , where the integration constants  $A$  and  $B$  depend on the boundary conditions. With the known self-diffusion coefficient  $D_m$  of water of  $1.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [29] and a very conservative estimate for the tortuosity  $\tau$  as a factor between one and ten, the effective diffusion coefficient in the sediment ( $D = D_m \cdot \tau$ ) ranges between  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . The vertical advection component  $v$  in the pore volume then has to be smaller than  $2 \cdot 10^{-11} \text{ m/s}$  or smaller than  $0.6 \text{ mm/a}$  to produce the observed profiles (Fig. 7, hatched-dotted line). The model was fitted to the observed profiles using  $\delta D$  values in the groundwater end member between  $-40 \text{ ‰}$  and  $-80 \text{ ‰}$  and found to be not sensitive to this parameter.

In another model, the sediment is filled with fresh water with a given  $\delta D$ , possibly between  $-45 \text{ ‰}$  or  $-90 \text{ ‰}$  corresponding to the groundwater values cited above. Then it is overlain by seawater with a value of  $0 \text{ ‰}$   $\delta D$  and a period of several thousand years is simulated. The  $\delta D$  values of the seawater is kept constant at the sediment surface and only diffusion occurs according to the second law of Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

The equation for the time dependence of the concentration profile can be obtained from standard textbooks on diffusion (e.g. [30]):

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

where *erfc* is the complementary Gaussian error function.

This model yields depth profiles (like the hatched lines in Figure 7) resulting from molecular diffusion alone. The curves are much more sensitive to the initial value of  $\delta D$  in the groundwater than to variations of the time allowed for reaching a steady-state. In general, the longer the time, the more linear the curve is. For a wide range of assumed starting values for  $\delta D$  in groundwater, it is possible to obtain an acceptable fit by varying the time allowed for equilibration. This still holds true if further sediment accumulation during this diffusive equilibration is taken into account. The mathematical description of a constant sediment accumulation during the diffusion process is equivalent to the advection problem discussed above. As long as the pore water transport is dominated by diffusion – which is the case for sedimentation rates smaller than several centimeters per year – a similar pore water depth profile will result. But with varying accumulation rates, there is no analytical solution to the mathematical problem and a numerical simulation with varying accumulation rates is beyond the scope of this paper.

Since these lines have to represent data from two different cores that could show slightly different isotope values, all of the end member isotope values and scenarios can explain the data. So the main and reliable result of our model calculations is that diffusion is the dominant transport process and the vertical advection component in the pore water of our cores must be smaller than 1 cm/a, if it exists at all.

The sample sites are situated less than 20 km off Callao. Information about the local geology of the region of Lima with its port and industrial area of Callao is summarized by Karakouzan et al. [31]. Lima and Callao are built on the alluvial fan of the rapidly flowing rivers Rimac and Chillon. During the Pleistocene these rivers deposited coarse material, the Lima conglomerate. This conglomerate is lightly cemented by a sandy silty matrix and has a high transmissivity. It makes up the more than 50 m (up to a few hundred m) thick Lima aquifer, which is mainly unconfined except for the western area near Callao. Unfortunately, Karakouzan et al. [31] gave no geological information about the confining bed.

In the hydrogeological map given in Karakouzan et al [31], flow of groundwater to the ocean is marked along the coast. Binnie & Partner and CRC [32] have calculated aquifer balances and estimate a decrease of underground discharge to the sea from 4.06 m<sup>3</sup>/s in 1969 down to 2.74 m<sup>3</sup>/s in 1991. It is very likely that this outflow has further decreased until today because of the increasing water demand of the growing city of Greater Lima. Due to overexploitation of the



aquifer, groundwater heads have been falling at about 1–2 m/y [33]. So there is evidence that the Lima aquifer transports groundwater to the continental shelf of the Pacific Ocean, although the amount of this groundwater discharge may have dropped drastically in the recent years.

On the time scale of millennia the magnitude of groundwater flow is controlled by the sea level. The hydraulic pressure in the aquifer competes with the hydrostatic pressure of the sea water column. At low sea level stands groundwater flows towards the ocean. At higher sea level only negligible or no advection occurs and saltwater diffuses into the fresh water (Fig. 9).

Our model result of a negligible advection component within the pore waters can be explained with or without submarine groundwater discharge, if the cores sampled only the confining bed of the aquifer, where diffusion exceeds advection. It is also known that submarine springs are small vents ("pockmarks"), so that the probability to core an outlet is small. In any case the reduced magnitude of flow of groundwater to the sea due to increasing anthropogenic abstraction can be neglected in the model description, since it started only decades ago whereas centuries to millennia are needed to establish the observed diffusion profile.

We therefore suggest the following model to describe the chemical and isotopic data found in cores 5 MC, 118 KA and 4 SL: During the last period of low sea level the sediment column was filled with fresh water – either due to infiltration at the core site or due to groundwater outflow. During rise of the sea level any groundwater outflow decreased according to the decrease in hydraulic gradient. In the marine environment after the last glaciation sediments were deposited at a mean rate smaller than 1 cm/a building a clayey and confining bed above the groundwater. Within this confining layer, diffusion of meteoric and sea water is the dominating transport process, leading to the observed concentration profiles of Na, Cl, Mg, Br and to the observed isotopic profiles of  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$ .

## CONCLUSIONS

Radiometric age dating of the sediment cores give very different sedimentation rates, depending on the time scale considered. The gamma spectrometric analysis yields values of 2 to 4.5 mm/a for the last century, in contrast to 0.4 and 0.8 mm/a for the last three and nine millennia, respectively, derived from  $^{14}C$  ages. The differences can be due to varying climatic conditions, varying current intensities, hiatuses, and/or anthropogenic influence. Although it is not possible to give a single sedimentation rate for all depths, the  $^{14}C$  age indicates that the sediment at 15 mbsf is older than 9000 years.

Our geochemical and isotope hydrological data give clear evidence that the pore water in the described sediment cores contain a meteoric fresh water component. The observed pore water freshening can be explained by mixing of seawater with water of meteoric origin, concluded from the geochemical and isotope hydrological data. A  $\delta D$  value of -75 ‰ can be estimated for the freshwater end member at a depth of about 15 mbsf by linear extrapolation of the pore water profiles.

The source of the meteoric water component can be either submarine groundwater discharge or trapped paleoprecipitation. There are arguments for both explanations. The shallow water depth at the sampling site (96 m) lies within the range of sea levels during the last glaciation. A reflector in the echosounder profile of the region as well as the stratigraphic description of the cores give independent indications that the core site was exposed during the last glaciation. The hydrological situation onshore points towards submarine groundwater discharge from the Lima aquifer.

Our conclusive model describes the sedimentological, geochemical and isotope hydrological evidence of the cores by a diffusion-dominated mixture between modern seawater at the sediment water interface and (maybe paleo-) groundwater from below.

*Acknowledgements* The research project "Peru Upwelling" is supported by the BMBF (Federal Ministry for Education, Science, Research, and Technology), Project No. 03G0147A

The authors wish to thank Petra Posimowski for stable isotope analyses of pore water and Wolfgang Glatte for ICP-OES analyses.

Vesna Marchig and Herrud Kudrass are very much appreciated for constructive criticism of the manuscript and C. Newcomb for improvement of our English.

## REFERENCES

- [1] Shipboard Scientific Party Introduction, objectives and principal results, Leg 112, Peru continental margin, in E. Suess, R. von Huene et al., Proc. ODP, Init. Repts. 112, 1988, 5–23.
- [2] R. von Huene and E. Suess, Ocean Drilling Program Leg 112, Peru continental margin: Part 1, Tectonic history, *Geology* 16, 1988, 934–938.
- [3] E. Suess and R. von Huene, Ocean Drilling Program Leg 112, Peru continental margin: Part 2: Sedimentary history and diagenesis in a coastal upwelling environment, *Geology* 16, 1988, 939–943.

- [4] M. Kastner , H. Elderfield , J.B. Martin, E. Suess, K.A. Kvenvolden and R.E. Garrison, Diagenesis and interstitial water chemistry at the Peruvian continental margin – major constituents and strontium isotopes, in E. Suess., R. von Huene et al., Proc. ODP, Sci. Results 112, 1990, 413–440.
- [5] L. Reinhardt, H.R. Kudrass and M. Wiedicke, High-resolution subbottom echosounding: inventory of sedimentary structures, Cruise Report SO 147 Peru Upwelling, BGR Hannover, 2000, pp. 18–34.
- [6] A. Suckow and H.E. Gäbler, Radiometric Dating and Heavy Metal Content of a Recent Sediment Core from Lake Trenntsee in Northeastern Germany, *Isotopenpraxis (Isotopes in Environmental and Health Science)* 33 / 4, 1997, 367–376.
- [7] A. Suckow, U. Morgenstern and H.R. Kudrass, Absolute dating of recent sediments in the cyclone-dominated shelf area off Bangladesh: Comparison of gamma-ray spectrometric ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ), radiocarbon and  $^{32}\text{Si}$  ages, *Radiocarbon* 43 / 2, 2001, 867–877.
- [8] A Suckow and I. Dumke, A database system for geochemical, isotope hydrological and geochronological laboratories, *Radiocarbon* 43 / 2, 2001, 305–317.
- [9] P.G. Appleby and F. Oldfield, Application of lead-210 to sedimentation studies, in: M. Ivanovich and R.S Harmon (Eds.): *Uranium Series Disequilibrium. Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*, Clarendon Press, Oxford, 1992. pp. 731–779.
- [10] K.K. Turekian and K.H. Wedepohl, Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Bull. Geol. Soc. America* 72, 1961, 175–192.
- [11] J.M. Martin and M. Whitfield, The significance of the river input of chemical elements to the ocean, in C.S. Wong, E.A. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg (Eds.): *Trace metals in sea water*, New York, Plenum, 1983, pp. 265–296.
- [12] J. Stummeyer, V. Marchig and W. Knabe, The composition of suspended matter from Ganges-Brahmaputra sediment dispersal system during low sediment transport season, *Chemical Geology* 185, 2002, 125-147.
- [13] H. Craig, Isotopic variations in meteoric waters, *Science* 133, 1961, 1702-1703
- [14] P.G. Appleby and F. Oldfield, The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment, *Catena* 5, 1978, 1–8.
- [15] D.A. Dukat and S.A. Kuehl, Non-steady-state  $^{210}\text{Pb}$  flux and the use of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  as a geochronometer on the Amazon continental shelf, *Marine Geology* 125, 1995, 329–350.

- [16] R. Hesse and W. Harrison, Gas hydrates (clathrates) causing pore water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins, *Earth and Planetary Science Letters* 55, 1981, 453–462.
- [17] G.A. Schmidt, G.R. Bigg. and E.J. Rohling, "Global Seawater Oxygen-18 Database", <http://www.giss.nasa.gov/data/o18data/>, 1999
- [18] D.P. Schrag, J.F. Adkins, K. McIntyre, J.L. Alexander, D.A. Hodell, C.D. Charles and J.F. McManus, The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum, *Quaternary Science Reviews* 21, 2002, 331-342
- [19] C.N. Alpers and D.O. Whittemore, Hydrogeochemistry and stable isotopes of ground and surface waters from two adjacent closed basins, Atacama Desert, northern Chile, *Applied Geochemistry* 5, 1990, 719–734.
- [20] M.A. Geyh, W. Kruck., R. Pasig and L. Feldhaus, Isotope Hydrological Study on the Origin and Age of Deep Groundwater in the Semi-Arid Chaco Boreal, South America, *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change*, IAEA-SM-349/19, Vienna, 1997, pp. 283–291.
- [21] R. Huaranca, C. Neumann-Redlin, A. Suckow, Comunicación provisional sobre la Geología Hidrogeología de los Manantiales de Silala, Publicación del XXXII International Association of Hydrogeologists (IAH) & VI Asociación latino americano de hidrología subterránea para el desarrollo (ALHSUD) Congress, Mar del Plata, Argentina, 2002 (Abstract, in press)
- [22] J.C. Hathaway, C.W. Poag, P.C. Valentine, R.E. Miller, D.M. Schultz, F.T. Manheim, F.A. Kohout, M.H. Bothner and D.A. Sangrey, U.S. Geological survey core drilling on the Atlantic Shelf, *Science* 206 / 4418, 1979, 515–527.
- [23] T.M. Church, An underground route for the water cycle, *Nature* 380, 1996, 579-580
- [24] W.S. Moore, Large groundwater inputs to coastal water revealed by  $^{226}\text{Ra}$  enrichments, *Nature* 380, 1996, 612–614.
- [25] W.S. Moore, The subterranean estuary: a reaction zone of groundwater and sea water, *Marine Chemistry* 65, 1999, 111–125
- [26] T.J. Shaw, W.S. Moore, J. Kloepfer and M.A. Sochaski, The flux of barium to the coastal water of the southeastern USA: The importance of submarine groundwater discharge, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 / 18, 1998, 3047–3054.

- [27] F.G. Hoefel and R.L. Evans, Impact of low salinity porewater on seafloor electromagnetic data: a means of detecting submarine groundwater discharge?; *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* 52/2; 2001, 179-189
- [28] D.G. Eberle and B. Siemon, Identification of saltwater intrusions and coastal aquifers using the BGR helicopter-borne geophysical system in: *Proceedings: Symposium on the Application of Geophysics to Environmental and Engineering Problems (SAGEEP 2001)*, EEGS, Denver, Colorado, CD-ROM: Air-2, 2001, 12 pp.
- [29] J.H. Wang, C.V. Robinson and I.S. Edelman, Self-diffusion and structure of liquid water. III. Measurement of the self-diffusion of liquid water with  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$  as tracers, *Journal of the American Chemical Society* 75, 1952, 466–470.
- [30] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, second edition, 1975, 414 pp.
- [31] M. Karakouzian, M.A. Candia, R.V. Wyman, M.D. Watkins and N. Hudyma, *Geology of Lima, Peru, Environmental & Engineering Geoscience Vol III /1*, 1997, 55–88.
- [32] Binnie & Partner and CRC, *Management of the Aquifer Resources of Greater Lima, Final Report, Phase II. Report to Water Supply and Sewage Company of Lima (SEDAPAL)*, Lima, Peru, 1994
- [33] D.N. Lerner, M. Mansell-Moullin, D.J. Dellow and J.W. Lloyd, *Groundwater studies for Lima, Peru*, IAHS Publ. No. 135, 1982, 17–30

## FIGURE CAPTIONS

- Fig. 1: Map of the continental shelf off Peru with sampling locations and ODP sites
- Fig. 2: Profiles of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2/\text{Zr}$  in 5 MC 118 KA 4 SL
- Fig. 3: Gamma spectrometric results for 5 MC
- Fig. 4: Pore water profiles of salinity, chloride, bromide, sodium, potassium, boric acid, magnesium, and calcium of the cores 5 MC, 118 KA, 4 SL
- Fig. 5: Pore water profiles of Eh, sulfate, sulfide and barium of the cores 5 MC, 118 KA, 4 SL (and 128 KA)
- Fig. 6: Plot of pore water  $\delta\text{D}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  at the sites 118 KA, 4 SL and 128 KA
- Fig. 7: Depth profile of  $\delta\text{D}$
- Fig. 8: Age models for 5 MC/4 SL
- Fig. 9: Schematic infiltration and diffusion regimes during the last glaciation and today

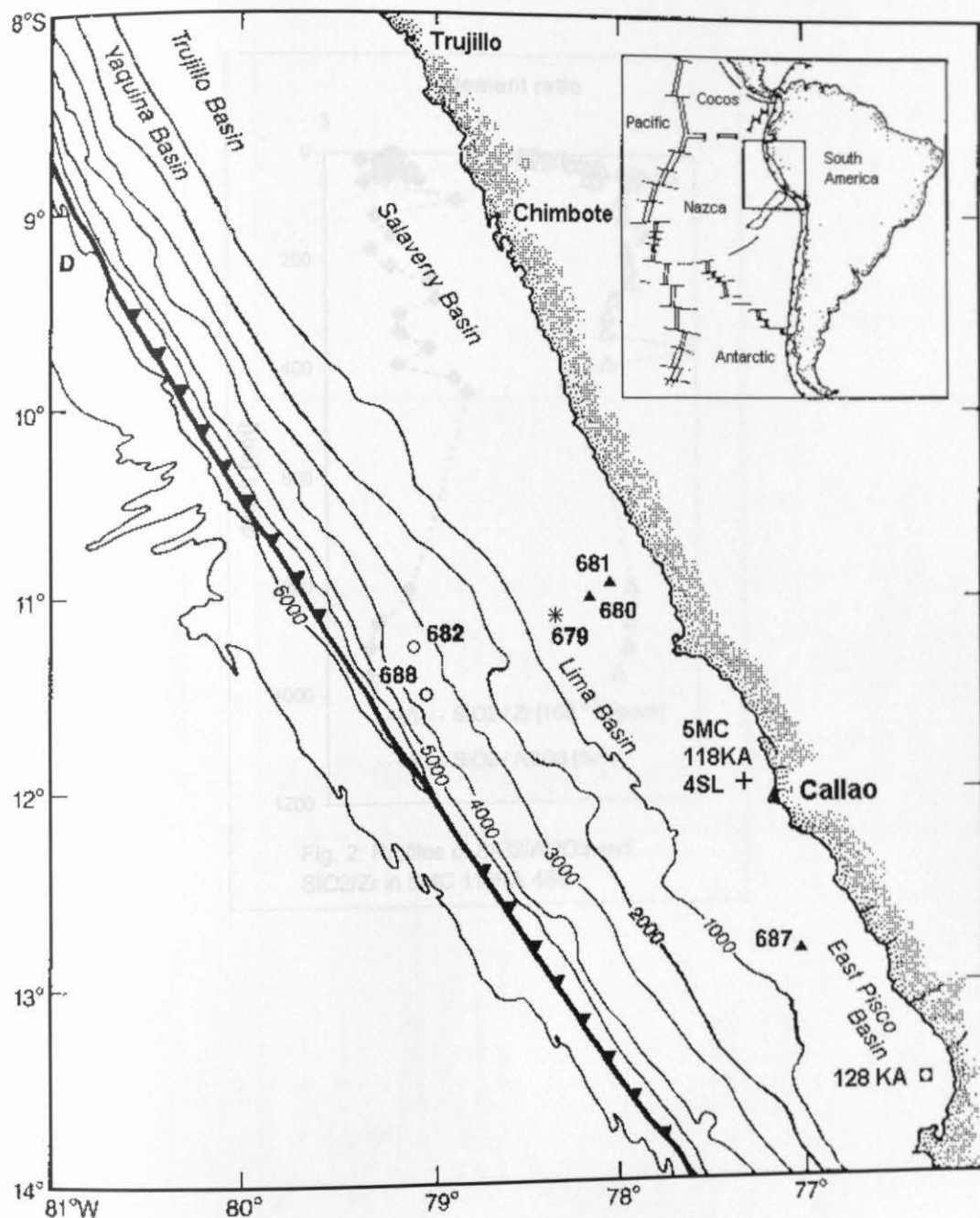


Fig. 1: Map of the continental shelf off Peru with sampling locations and ODP sites.

+ 5MC 118KA 4SL core with pore water salinity decrease with depth

■ 128 KA core for comparison

No 679 – 688 Sites of Leg 112 ODP [1,3]

○ Gas hydrates

\* Salinity decrease explained with Miocene freshwater

▲ Salinity increase explained with fossil brines

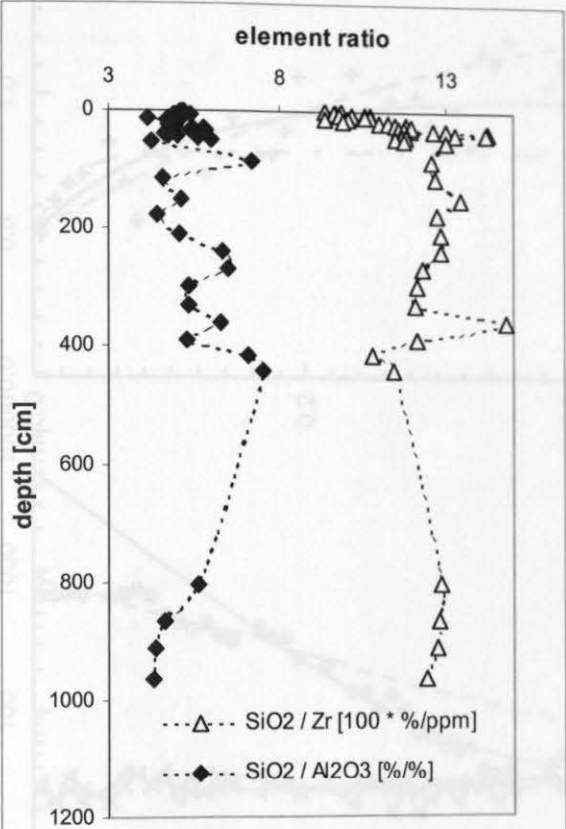


Fig. 2: Profiles of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2/\text{Zr}$  in 5MC 118KA 4SL

Fig. 3: Gamma spectrometric results for 5 MC

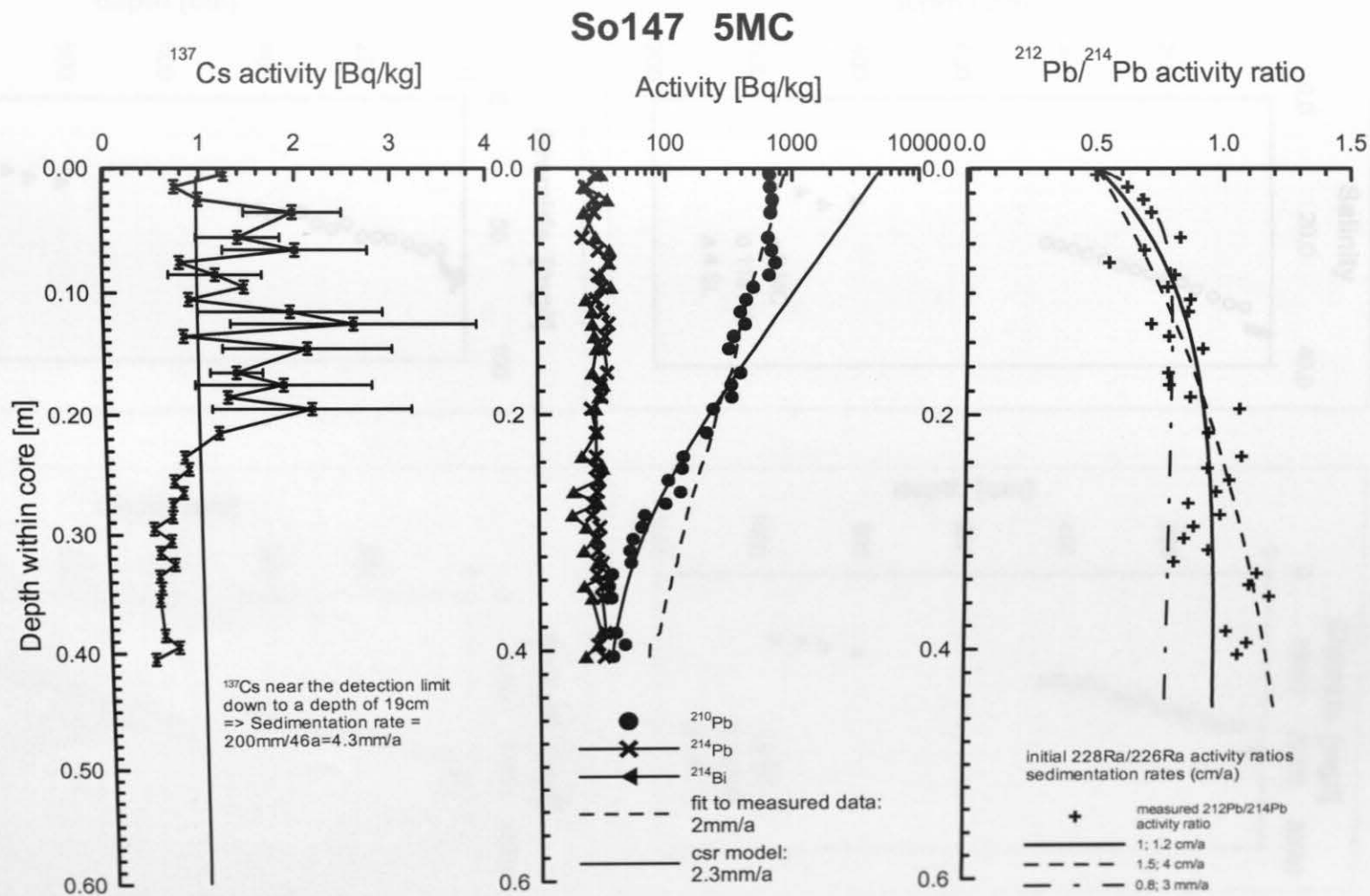


Fig. 3: Gamma spectrometric results for 5 MC



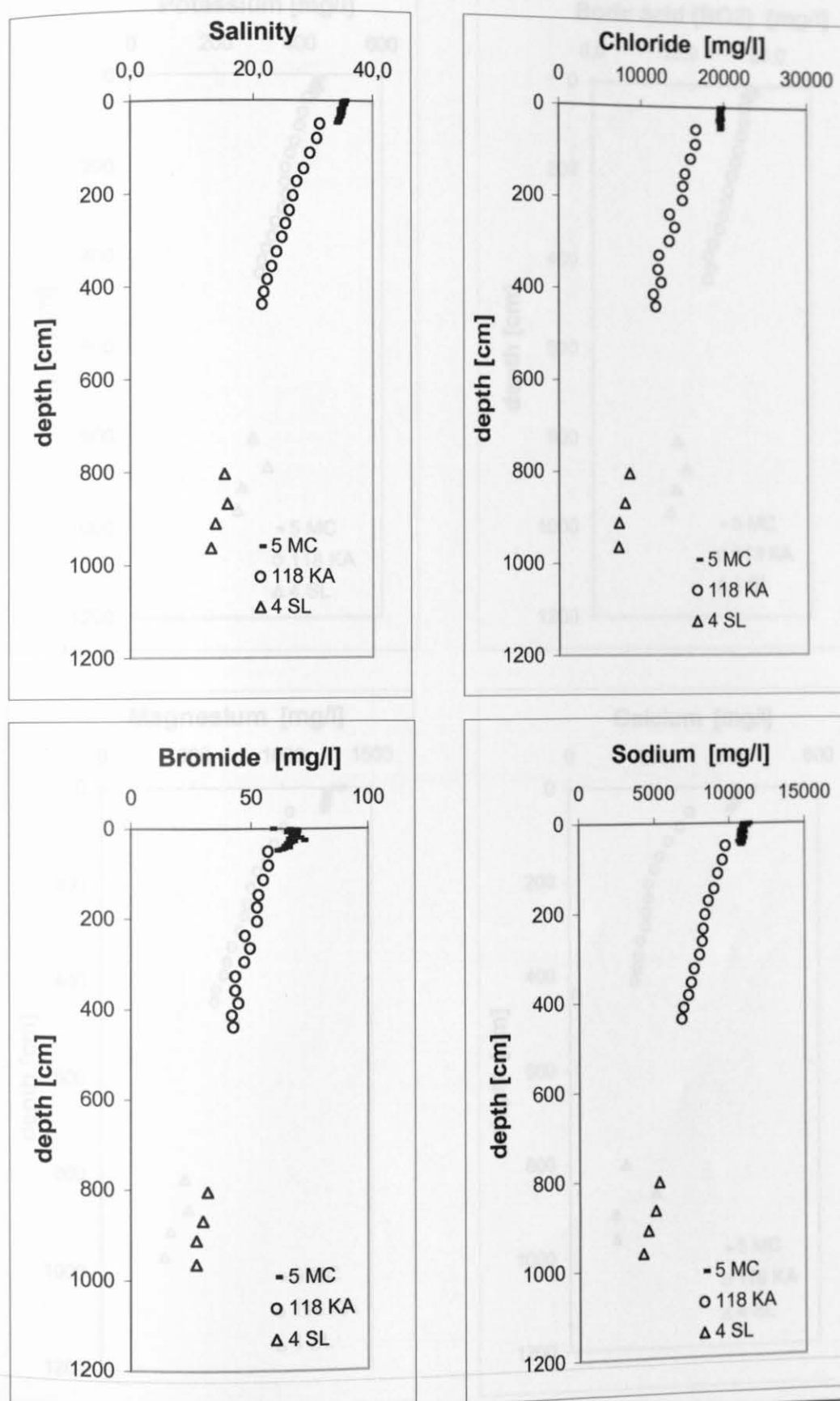


Fig. 4 Pore water profiles of salinity, chloride, bromide, sodium, potassium, boric acid, magnesium, and calcium of the cores 5MC, 118KA 4 SL

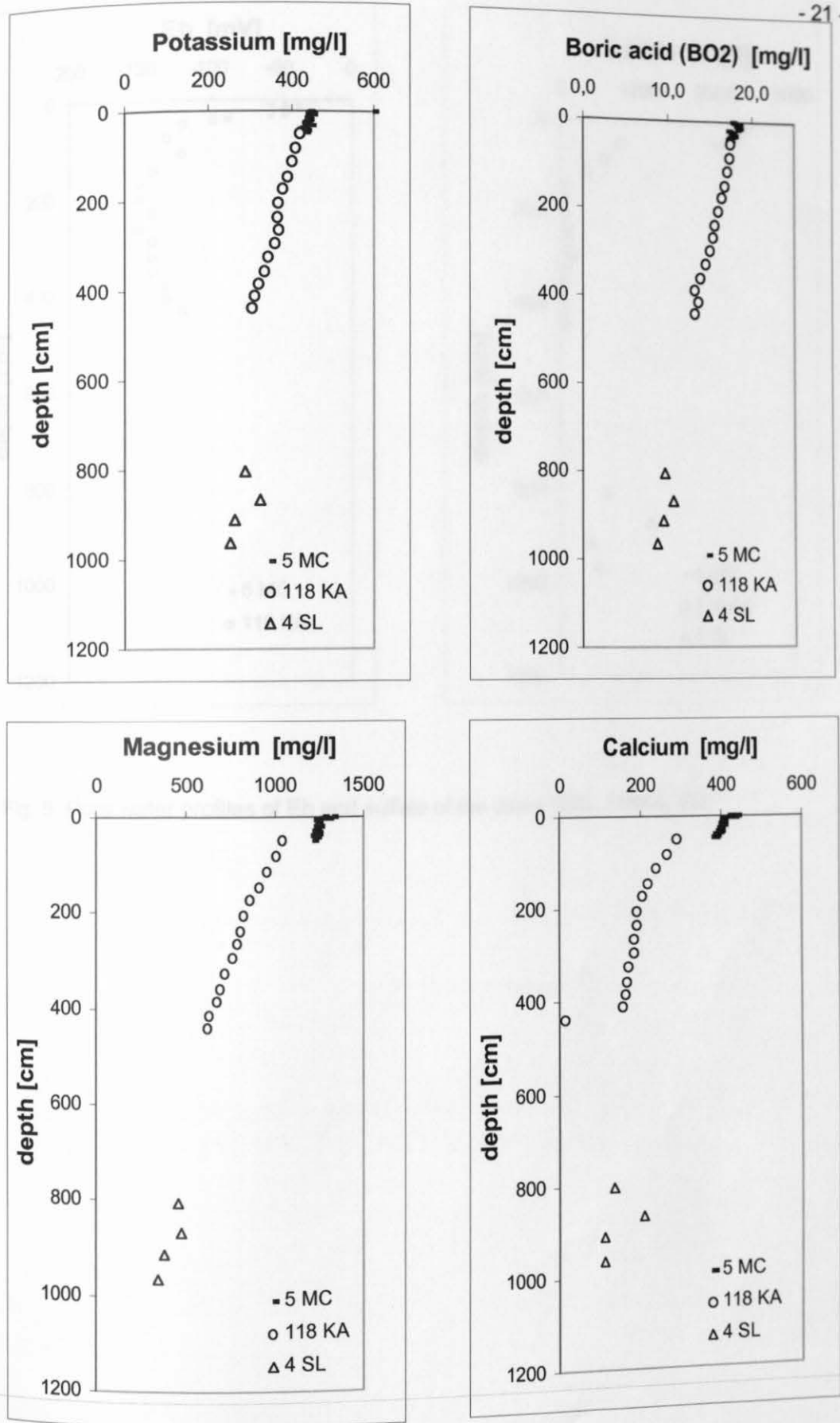


Fig. 4 Pore water profiles of salinity, chloride, bromide, sodium, potassium, boric acid, magnesium, and calcium of the cores 5 MC, 118KA, 4SL

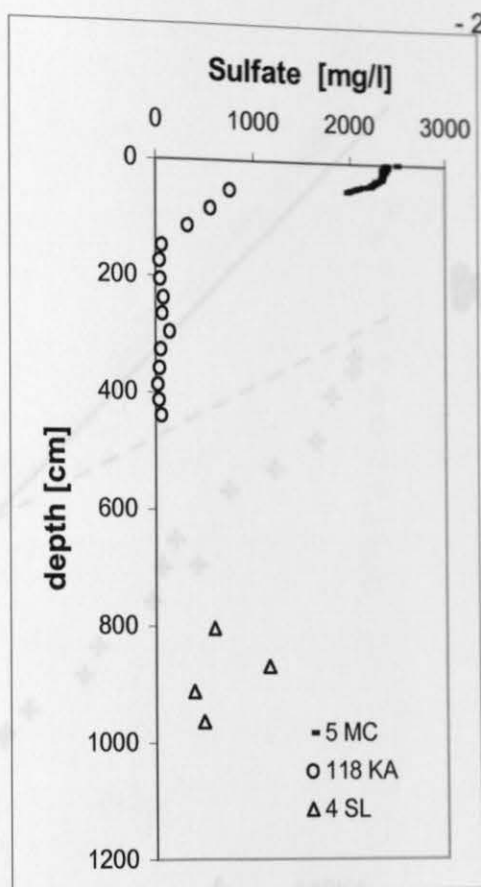
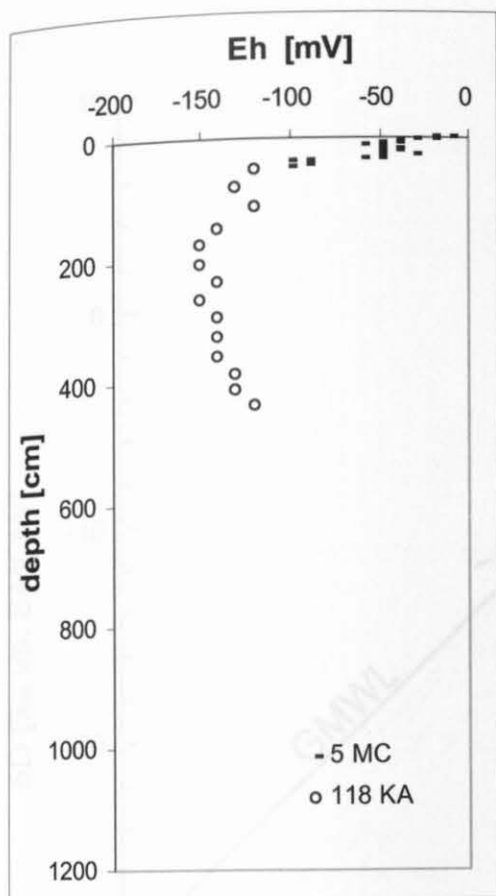


Fig. 5 Pore water profiles of Eh and sulfate of the cores 5MC, 118KA, 4SL

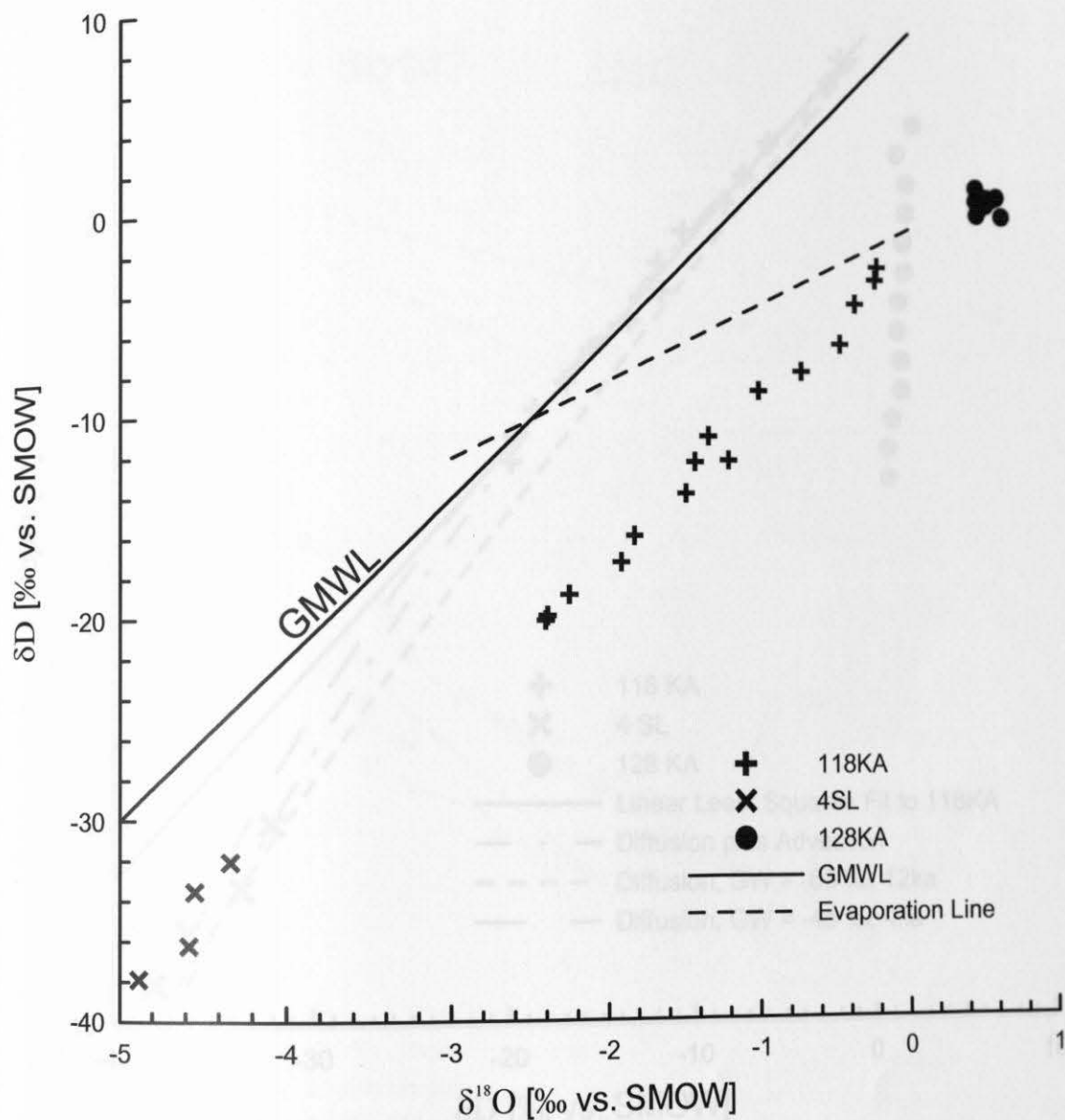


Fig. 6: Plot of pore water  $\delta D$  versus  $\delta^{18}O$  at the sites 118 KA, 4 SL and 128 KA

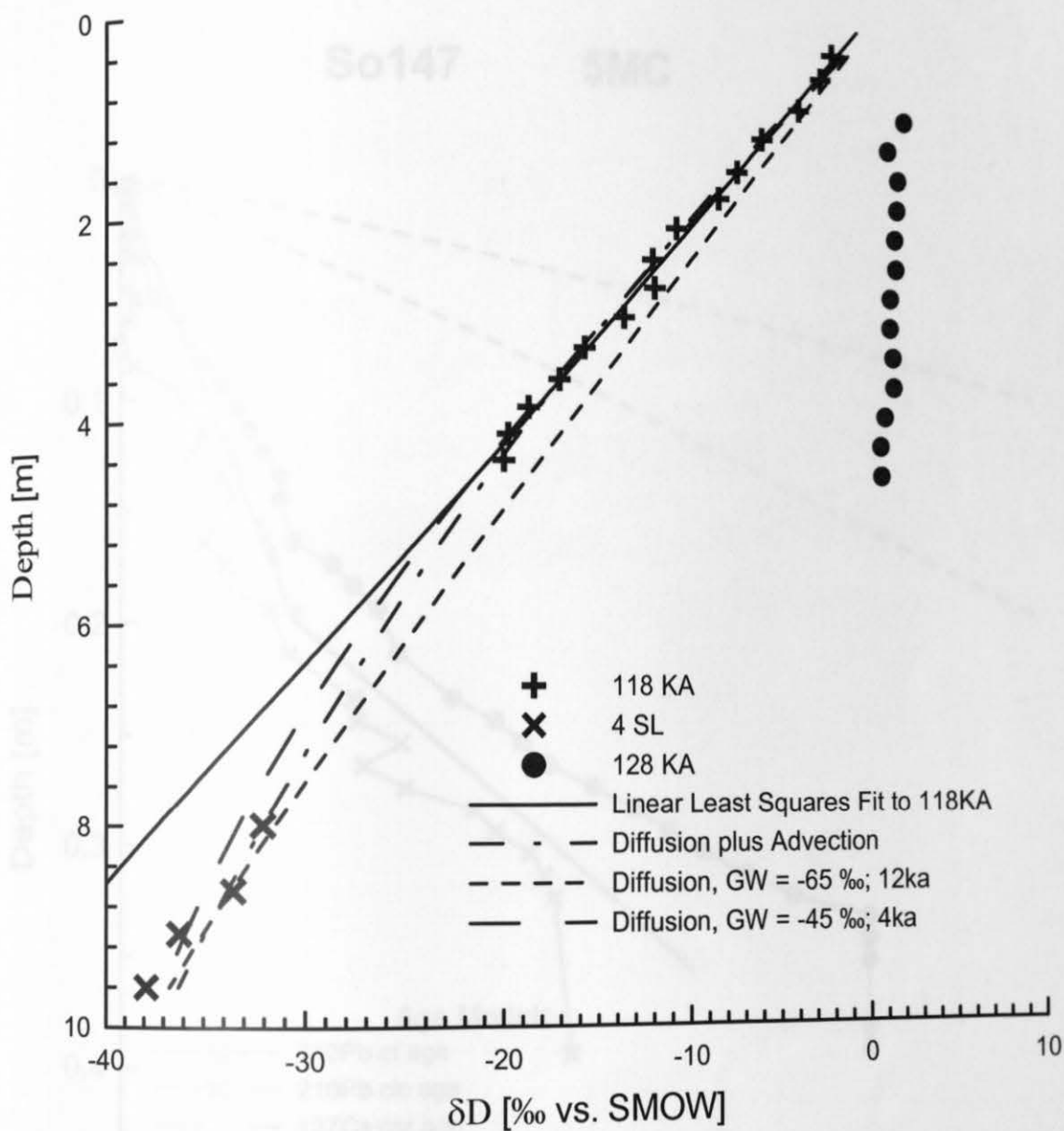


Fig. 7: Depth profile of  $\delta D$

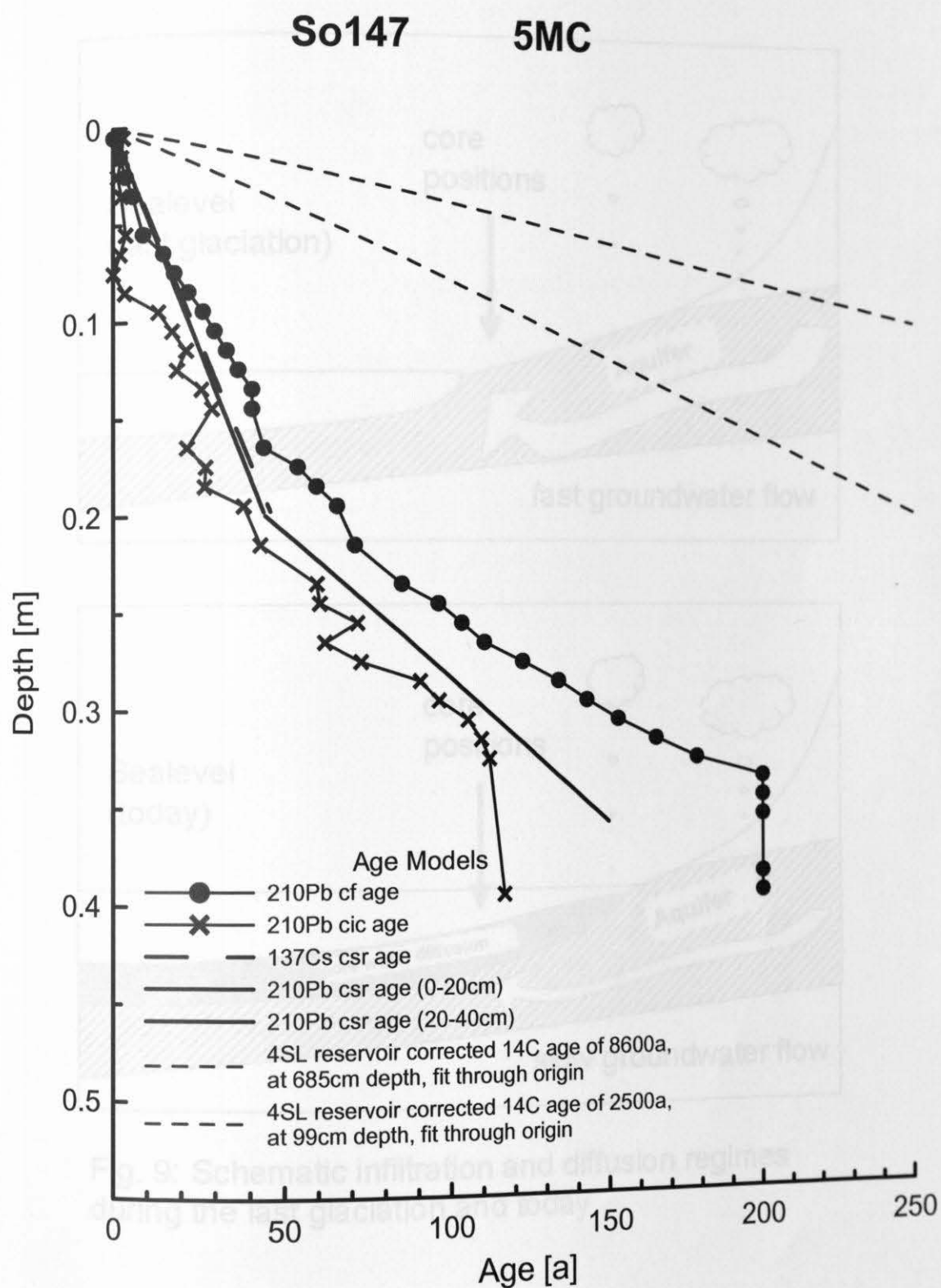


Fig. 8: Age models for 5 MC/4 SL

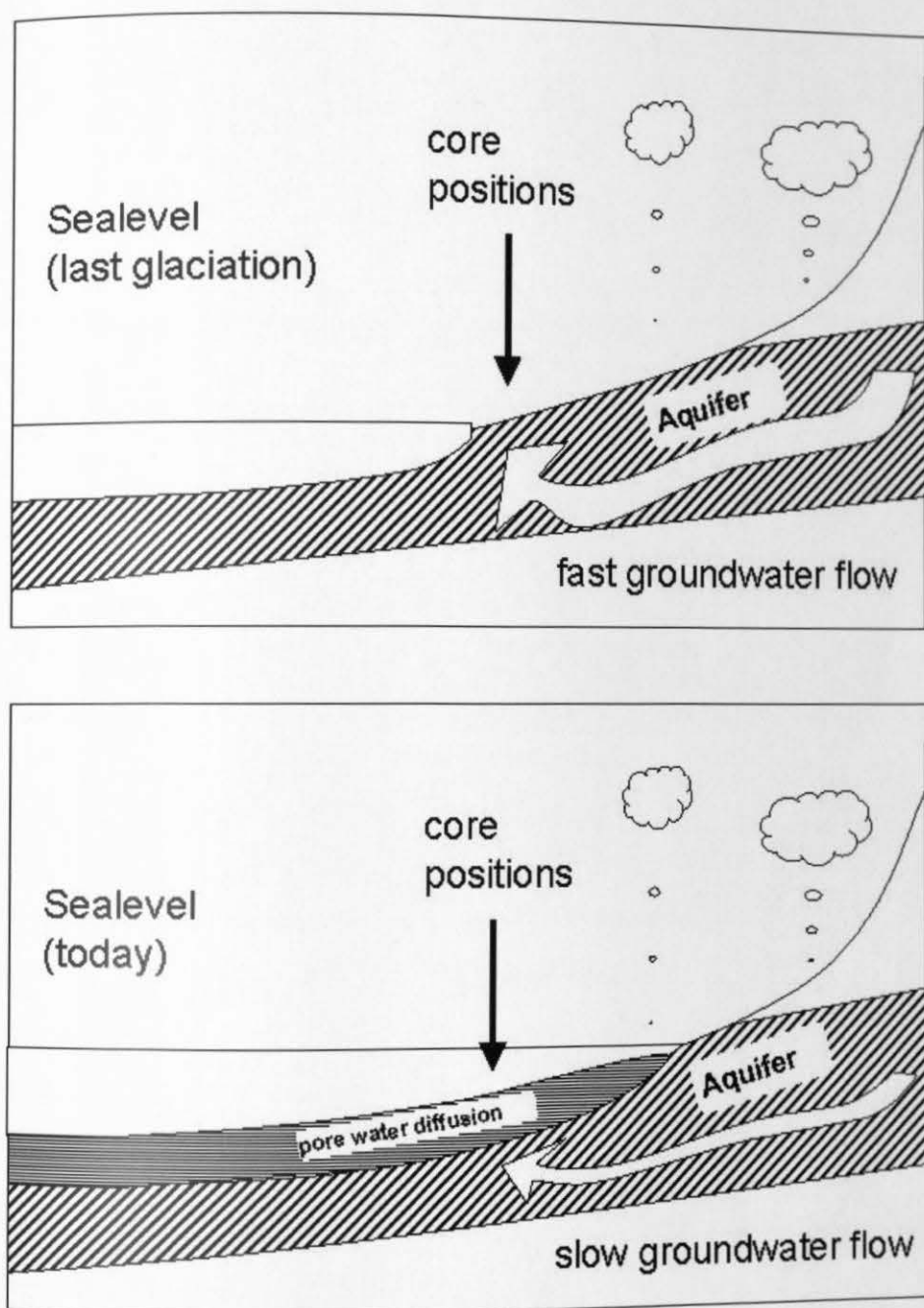


Fig. 9: Schematic infiltration and diffusion regimes during the last glaciation and today





**Titel:** ALPAKKA (zeitliche Variationen im Auftriebsgeschehen und El-Niño-Ereignisse vor Peru: Auswirkungen und Überlieferung kurzfristiger Klimaschwankungen)

**Schwerpunkte:** Hochauflösende Klimarekonstruktionen an laminierten Sedimenten, Erfassung von El-Niño-Ereignissen, Veränderungen in der Auftriebsintensität und -produktivität

**Projektleiter:** Prof. Dr. Wolf-Christian Dullo  
**Mitarbeiterin:** Dipl. Geol. Anja Wolf  
Geomar Forschungszentrum für marine Geowissenschaften,  
Wischhofstr. 1 – 3, 24148 Kiel

**Förderkennzeichen:** KZ G0147A

## 1. Einleitung

Entlang der Westküsten der Kontinente kommt es infolge atmosphärischer und ozeanischer Zirkulationsmuster zu Upwelling-Prozessen, einem Auftrieb nährstoffreichen Tiefenwassers in den küstennahen Zonen (SMITH 1983). Der resultierende Nährstoffreichtum im Oberflächenwasser und die damit verbundene erhöhte Bioproduktion sorgen für hohe Sedimentationsraten organischen Materials am Meeresboden. Zeitliche und räumliche Schwankungen in der Intensität und Produktivität des Küstenauftriebs werden in den abgelagerten Sedimenten archiviert.

Eines der produktivsten Auftriebsgebiete unserer Erde ist heute vor Peru zu finden. Die der Küste vorlagernden Forearc-Becken (THORNBURG & KULM 1981) bieten hier optimale Voraussetzungen für eine geschützte Sedimentation und somit für eine ungestörte Überlieferung des Upwelling-Signals. Zudem grenzt die Ausbildung einer Sauerstoffminimumzone (OMZ, *oxygen minimum zone*), die lokal von 50 m bis zu 650 m Wassertiefe reicht (CTD-Messungen, LÜCKGE & REINHARDT 2000), benthische Aktivitäten am Meeresboden und Bioturbationen stark ein. Die ausgeprägte Lamination der abgelagerten Sedimente blieb somit erhalten – ideale Voraussetzung für hochauflösende stratigraphische Untersuchungen.

### 1.1 Zielsetzung

In dem seit April 2000 geförderten Forschungsvorhaben ALPAKKA stand die Erfassung zeitlicher Variationen im Auftriebsgeschehen vor Peru im Mittelpunkt der Arbeiten. Die Auswirkungen kurzfristiger Klimaschwankungen auf die Upwelling-Prozesse sollten beleuchtet und speziell die Überlieferung von El-Niño-Signalen in den Sedimenten untersucht werden.

## 2. Untersuchungen und Ergebnisse

### 2.1 Material

Das Untersuchungsmaterial entstammt der peruanischen Auftriebsfazies, die während der SONNE-147-Fahrt im Mai bis Juli 2000 erfolgreich beprobt werden konnte (KUDRASS 2000). Aus dem umfangreichen Probenmaterial wurden drei Sedimentkerne ausgewählt, welche für die gesetzte Fragestellung am besten geeignet schienen. Ihre Stationspunkte bilden einen Transekt vom küstennahen Bereich über den Schelf hin zum oberen Teil des Kontinentalhangs: SO147-4SL aus 96 m, SO147-106KL aus 184 m und SO147-41SL aus 587 m Wassertiefe. Mit Teufen von 18,75 m (106KL), 9,75 m (4SL) bzw. 8,90 m (41SL) stellen diese gleichzeitig die längsten erbohrten Sedimentsequenzen dar. Die Lithologie der Kerne ist in DULLO et al. (2000) schematisch beschrieben. Für die geochemischen und sedimentologischen Untersuchungen wurden die Sedimentkerne aller 5 cm beprobt.

### 2.2 Analysen

Die anschliessenden Laboranalysen umfassten sedimentologische Arbeiten (Korngrössenzusammensetzung), geochemische Untersuchungen (Bestimmung von TC-, TOC-, N-, Karbonat-, Opal- bzw. Chlorin-Konzentrationen) sowie Messungen stabiler Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotope in Kalkschalen benthischer Foraminiferen (*Bolivina seminuda*). Schwankungen in den Konzentrationen lassen deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Ablagerungen erkennen und weisen auf veränderte Sedimentationsbedingungen hin. Diese sind mit Variationen der Auftriebintensität bzw. -produktivität verbunden, können aber auch postsedimentäre Umlagerungen und Erosionen infolge verstärkter Bodenströmungen oder erhöhten Terrigeneintrags durch ansteigende Humidität bzw. Aridität an Land widerspiegeln.

Um die Relevanz und Zuverlässigkeit der gemessenen Gehalte und ihre Aussagekraft als Paläoproduktivitätsproxies zu überprüfen, wurden zusätzlich zu den Sedimentkernen alle zur Verfügung stehenden Oberflächenproben der SO147-Fahrt auf ihre Zusammensetzung untersucht. Anhand von Sedimentverteilungskarten konnten so auch typische Sedimentationsmuster im küstennahen Auftriebsgebiet vor Peru erfasst werden: Für die graphische Darstellung mussten aus dem Stichprobenumfang  $n$  von 26 Oberflächenproben eine Klassenanzahl  $k$  ( $k = \sqrt{n}$ ) berechnet und anhand der Minimal- und Maximalwerte eine individuelle Klassenbreite für jedes Merkmal festgelegt werden. Nach Einstufung der einzelnen Messwerte in die jeweiligen Klassen wurden diese den Stationspunkten der Beprobungskarte zugeordnet (Abb. 1).

Es zeigt sich, dass sowohl TOC-, N-, Opal- und Chlorinkonzentrationen die Bioproduktivität im Oberflächenwasser widerspiegeln und somit eine Rekonstruktion der Paläo-Intensität des Küstenauftriebs erlauben. Abweichungen in den Korrelationen der Proxies resultieren aus Verdünnungseffekten bzw. unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten der organischen Partikel. So werden beispielsweise die opalinen Skelette der Diatomeen aufgrund ihrer hohen Sinkgeschwindigkeiten konzentriert im inneren Schelfbereich, unmittelbar unterhalb der hochproduktiven Auftriebszelle abgelagert (hohe Opalgehalte der Sedimente). Die feinen Partikel organischen Materials (TOC-Konzentrationen) verbleiben hingegen länger in Suspension und können von vorherrschenden Wasserströmungen weitertransportiert werden. In den Sedimentkernen zeigt sich der gemessene TOC-Gehalt als repräsentativster Paläoproduktivitätsproxie, da er die höchste zeitliche Auflösung bietet.

Mit Hilfe von AMS  $^{14}\text{C}$ -Messungen war es möglich, einzelne ausgewählte Sedimentlagen zu datieren und Altersmodelle für die untersuchten Kerne zu erarbeiten. Bei den Altersangaben (in Kalenderjahren, *cal ka BP*) wurde ein Reservoir effekt von 800 Jahren (persönl. Mitteilung, REIN) berücksichtigt. Für eine genauere stratigraphische Einordnung der Sedimentsequenzen, speziell in älteren Zeitabschnitten (> 50000 Jahre), wurden die gemessenen Sauerstoffisotopenwerte (*SO147-106KL*) bzw. TOC-Gehalte (*SO147-4SL*, *41SL*) mit bekannten Referenzkurven (JOUZEL et al. 1993, 1996; BONNEFILLE & CHALIÉ 2000) korreliert. Wo  $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen nur unzureichende Ergebnisse lieferten, wurden die sich analog verhaltenden TOC-Gehalte benutzt. Hohe TOC-Werte stehen dabei für erhöhte Auftriebsproduktivität und -intensität während kälterer Phasen (schwere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte).

Für den Kern *SO147-106KL* wurde von Rein & Sirocko (unveröffentl. Daten) ein zuverlässiges Altersmodell für die obersten 9,5 m erarbeitet, d.h. für einen Zeitabschnitt bis 17,5 *cal ka BP*. In tieferliegenden Bereichen wird die Abfolge feinlaminiertter Diatomeenschlämme von größeren Schilllagen unterbrochen, die als Relikte glazialer Zeiten zu interpretieren sind und grosse Sedimentationslücken markieren. Die verbliebenen Sedimentsequenzen des Kerns stammen aus den MIS-Stadien 1, 2, 5a und 5e, seine Basis liegt bei 133,0 *cal ka BP*.

Im Kern *SO147-4SL* sind Sedimente des Holozäns aufgeschlossen, die einen Zeitbereich von 0,4 bis 11,7 *cal ka BP* umfassen.

Von Kern *SO147-41SL* wurden ausschließlich die obersten 6 Meter betrachtet, da nur in diesem Bereich das Paläoproduktivitätssignal in feinlaminierten Diatomeenschlämmen archiviert ist. Die untersuchte Sedimentsequenz grenzt einen Zeitbereich von 19,0 bis 26,0 *cal ka BP* ein und ermöglicht eine Rekonstruktion der Auftriebsintensität für das *Letzte Glaziale Maximum* – einer Zeitscheibe, die in den beiden anderen Kernen nicht erhalten blieb.

### 2.3 Zeitliche Variationen im Auftriebsgeschehen vor Peru

Abb. 2 zeigt zusammenfassend die gemessenen TOC-Konzentrationen in den Kernen 4SL, 106KL und 41SL als Maß der biologischen Produktivität in den verschiedenen Zeitabschnitten. Über Spektralanalysen (*Blackman-Tukey, high resolution level*) konnten periodisch auftretende Schwankungen in den Zeitreihen erfasst werden. Auffallende Zyklen der Auftriebsproduktivität liegen bei 11,8ka, 9ka, 6ka, 4,7ka, 2,3ka, 1,5ka, 1,1 – 1,2ka. Vergleichbare Perioden wurden u. a. in Tiefseekernen des äquatorialen Pazifiks und Atlantiks (10 – 12ka, HÄGELBERG et al. 1994), im Indischen Ozean (4,6ka und 2,3ka, PESTIAUX et al. 1988), Oman-Graben (2,3ka, NAIDU & MALMGREN 1995), im Auftriebsgebiet vor W-Afrika (1150a – 1280a, EGLINTON et al. 1992), in Tiefseekernen aus dem Arabischen Meer (1450a und 1150a, SIROCKO et al. 1996), im Südosten der Vereinigten Staaten (1224a und 1425a, GRIMM et al. 1993), im Camp-Century-Eiskern von Grönland (1150a und 1450a, DANSGAARD et al. 1984), im GISP2-Eiskern (1050a, STUIVER et al. 1995) sowie im <sup>14</sup>C-Budget der Atmosphäre (2,3 ka, STUIVER et al. 1991) nachgewiesen. Die Variationen in der Produktivität und Intensität des peruanischen Küstenauftriebs, reflektiert durch Schwankungen in den TOC-Konzentrationen der Sedimente, sind somit eindeutig an Oszillationen im globalen Klimasystem gekoppelt.

Um die Auswirkung und Überlieferung sehr kurzfristiger Klimaschwankungen wie El-Niño-Ereignisse zu untersuchen, reichte die zeitliche Auflösung der bisherigen Analysen nicht aus. Um dies zu ermöglichen, wurde ein Sedimentabschnitt mit sehr hoher Sedimentationsrate ausgewählt (holozäne Ablagerungen des SO147-106KL) und aller 0,5 cm neu beprobt. Die 1,20 m lange Sequenz überdeckt einen Zeitabschnitt von 1,29 bis 1,86 cal ka BP. Bei 240 Proben bedeutet dies eine zeitliche Auflösung von 2,3 Jahren. Unterzieht man die gemessenen Paläoproduktivitätsproxies (TOC-, Opal- und Chlorin-Konzentrationen) einer Spektralanalyse (*Blackman-Tuckey, high resolution level*), so werden in den Zeitreihen übereinstimmende Perioden sichtbar: 140 – 149a, 35 – 39a, 20 – 21a, 13a, 5 – 7a. Letztgenannte markiert eindeutig die Überlieferung des El-Niño-Signals in den peruanischen Auftriebssedimenten. Zu welchen Zeiten die einzelnen Zyklen besonders stark ausgeprägt waren, soll mit Hilfe von Wavelet-Analysen noch geklärt werden.

### 3. Fazit

#### 3.1 Glazial-Interglazial-Wechsel in der Auftriebsintensität

Die Ergebnisse und deren Vergleich mit älteren Daten der WECOMA-7706- (REIMERS & SUESS 1983b) bzw. SONNE-78-Fahrt (DULLO 1992, BIEBOW 1996) lassen folgenden Schluß zu: Im Schelfbereich ist die Überlieferung des Upwelling-Signals auf interglaziale Zeiten be-

schränkt (SO147-106KL), in SO147-4SL speziell auf holozäne Sedimente. In Kaltzeiten bewirkte der Rückgang des Meeresspiegels (bis 120m im *Letzten Glazialen Maximum*) eine seewärtige Verlagerung der Auftriebszelle (BIEBOW 1996), eine verstärkte Erosion durch Boden- und Oberflächenwasserströmungen, einen erhöhten Eintrag terrigenen Materials bzw. eine gänzliche Trockenlegung der küstennahen Gebiete.

Die Sedimente des Kerns SO147-41SL aus einem tiefer gelegenen Bereich des Kontinentalhangs liefern Zeugnis für die seewärtige Verlagerung der Auftriebszelle während des *Letzten Glazialen Maximums*. Die feinlaminierten Sedimente des Kerns stellen Ablagerungen im Einflußbereich der OMZ dar. Die gemessenen Konzentrationen von TOC, Opal und Chlorinen sind jedoch relativ gering. Im Vergleich zu den Werten der Oberflächenproben aus dem heutigen Zentrum der Auftriebszelle, zwischen 9°S und 14°S, spricht dies für Ablagerung im *Randbereich der Hochproduktionszone*. Wie bereits in BIEBOW (1996) beschrieben, wird eine südliche Verlagerung der Auftriebszelle während des LGM infolge Verschiebungen der Innertropischen Konvergenzzone (ITCZ, *innertropical convection zone*) postuliert.

Die Intensität des Küstenauftriebs ist also nicht primär an Glazial- bzw. Interglazial-Zeiten gebunden, vielmehr wird das Produktivitätssignal von Schwankungen des Meeresspiegels (ROMINE & MOORE 1981) bzw. Verschiebungen der Innertropischen Konvergenzzone überlagert.

### 3.2 Kurzskaligere Klimaschwankungen

Von rezenten Beobachtungen ist bekannt, dass die Produktivität des peruanischen Küstenauftriebs stark von klimatischen Schwankungen beeinflusst wird. Speziell die aller 4 – 8 Jahre auftretenden El-Niño-Ereignisse, in denen es zu einem Eindringen anormal warmer Wassermassen entlang der Küsten Südamerikas kommt, sorgen für eine stark reduzierte Produktivität im Auftriebsgebiet. In den Untersuchungen der vorliegenden Studie konnten Verknüpfungen zwischen globalen Klimaveränderungen und Variationen im peruanischen Küstenauftrieb hergestellt werden. In den hochauflösenden Zeitreihen verschiedener Proxieparameter wurden solar gesteuerte Produktivitätsschwankungen mit Perioden um 11,8ka, 4,7ka, 2,3ka, 1,5ka, 1,1 – 1,2ka deutlich, ebenso wie kurzskalige El-Niño-Signale im 5- bis 7-Jahres-Zyklus.

## Literatur

- BIEBOW, N. (1996): Dinoflagellatenzysten als Indikatoren der spät- und postglazialen Entwicklung des Auftriebsgeschehens vor Peru. GEOMAR Reports 57, 100 pp.
- BONNEFILLE, R. & CHALIÉ, F. (2000): Pollen-inferred precipitation time-series from Equatorial Mountains, Africa, the last 40 kyr BP. *Global and Planetary Change*, 26, 25-50.
- DANSGAARD, W. et al. (1984): North Atlantic climatic oscillations revealed by deep Greenland ice cores. In: J. E. Hansen & T. Takahashi (eds.), *Climate Processes and Climate Sensitivity*, Geophys. Monogr. 29, Vol. 5, American Geophysical Union, Washington DC., 288-298.
- DULLO, W.-Chr. (1992): SESAK, In: E. SUESS. FS-Sonne - Fahrtbericht SO 78 Peruvent: Balboa, Panama - Balboa, Panama, 28.2.1992 - 16.4.1992. GEOMAR Reports 14, 101-104.
- DULLO, W.-Chr. et al. (2000): Core descriptions and reflectance spectra. In: H. R. KUDRASS, FS-Sonne - Fahrtbericht SO 147 Peru-Auftrieb: Valparaiso - Callao, 29.05.2000 - 03.07.2000, BGR Hannover, 102-119.
- EGLINTON, G. et al. (1992): Molecular record of secular sea surface temperature changes on 100-year timescales for glacial terminations I, II, and IV. *Nature*, 356, 423-426.
- GRIMM, E. C. et al. (1993): A 50,000-year record of climate oscillations from Florida and its temporal correlation with Heinrich events, *Science*, 261, 198-200.
- HAGELBERG, T. K. et al. (1994): Milankovitch forcing of millennial scale climatic variability during the Pleistocene. *Paleoceanography*, 9, 4, 545-558.
- JOUZEL, J. et al. (1993): Extending the Vostok ice-core record of plaeoclimate to the penultimate glacial period. *Nature*, 364, 407-412.
- JOUZEL, J. et al. (1996): Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records. *Clim. Dyn.*, 12, 513-521.
- KUDRASS, H. R. (2000): FS-Sonne - Fahrtbericht SO 147 Peru-Auftrieb: Valparaiso - Callao, 29.05.2000 - 03.07.2000. BGR Hannover.
- LÜCKGE & REINHARDT (2000): CTD measurements in the water column off Peru. In: H. R. KUDRASS, FS-Sonne - Fahrtbericht SO 147 Peru-Auftrieb: Valparaiso - Callao, 29.05.2000 - 03.07.2000, BGR Hannover, 35-37.
- NAIDU, P. D. & MALMGREN, B. A. (1995): A 2,200 years periodicity in the Asian monsoon system. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 2361-2364.
- PESTIAUX, P. et al. (1988): Paleoclimatic variability at frequencies ranging from 1 cycle per 10,000 years to 1 cycle per 1,000 years: evidence for nonlinear behaviour of the climate system. *Clim. Change*, 12, 9-37.
- REIMERS, C. E. & SUESS, E. (1983b): Spatial and temporal patterns of organic matter accumulation on the Peru continental margin. In: J. Thiede and E. Suess. *Coastal upwelling, ist*

Sediment Record Part B: Sedimentary records of ancient coastal upwelling. Plenum Press, NY, London, 311-337.

REIN, B. & SIROCKO, F., unveröffentl. Daten

ROMINE, K., MOORE, T. C. (1981): Radiolarian distributions and paleoceanography of the eastern Equatorial Pacific Ocean during the last 127,000 years. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, 35, 281-314.

SIROCKO, F. et al. (1996): Teleconnections Between the Subtropical Monsoons and High-Latitude Climates During the Last Deglaciation. *Science*, 272, 526-529.

SMITH, R. L. (1983): Circulation patterns in upwelling regimes. – In: E. Suess, J. Thiede, (eds.): Coastal upwelling – its sediment record, Part A: Responses of the Sedimentary Regime to Present Coastal Upwelling, Plenum Press, New York, 1983, 13-35.

STUIVER, M. et al. (1991): Climatic, Solar, Oceanic, and Geomagnetic Influences on Late-Glacial and Holocene Atmospheric  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  Change. *Quat. Res.*, 35, 1-24.

STUIVER, M. et al. (1995): The GISP2 Delta 18-O climate record of the past 16,500 years and the role of the sun, ocean, and volcanoes. *Quat. Res.*, 44, 341.

THORNBURG, T., KULM, L. D. (1981): Sedimentary basins of the Peru continental margin: structure, stratigraphy, and Cenozoic tectonics from 6°S to 16°S latitude. *Geol. Soc. Am. Mem.*, 154, 393-422.

Kiel, den 01.10.2002



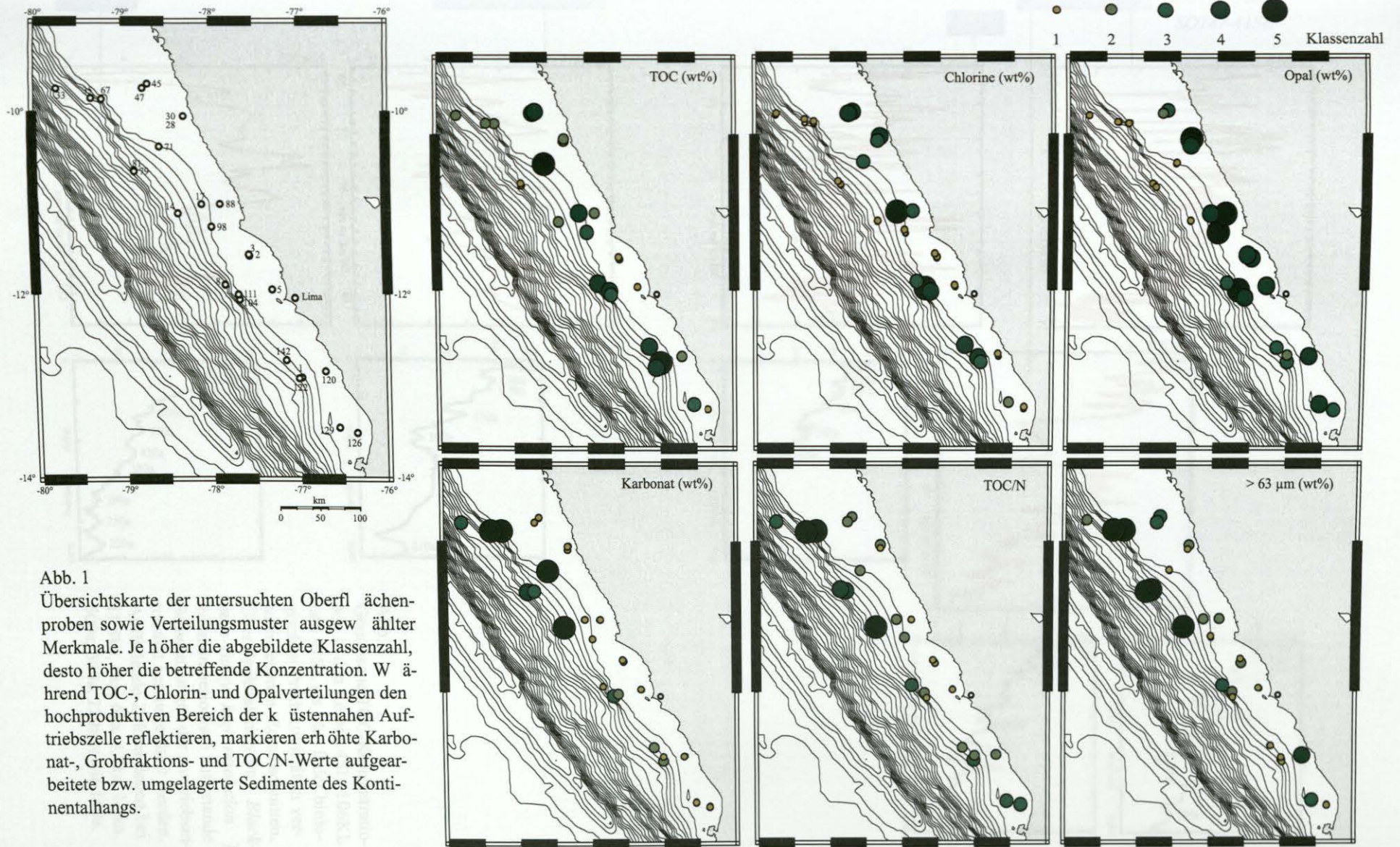


Abb. 1  
Übersichtskarte der untersuchten Oberfl ächen-  
proben sowie Verteilungsmuster ausgew ählter  
Merkmale. Je h öher die abgebildete Klassenzahl,  
desto h öher die betreffende Konzentration. W ä-  
hrend TOC-, Chlorin- und Opalverteilungen den  
hochproduktiven Bereich der k üstennahen Auf-  
triebszelle reflektieren, markieren erhöhte Karbo-  
nat-, Grobfraktions- und TOC/N-Werte aufgear-  
beitete bzw. umgelagerte Sedimente des Konti-  
nentalhangs.



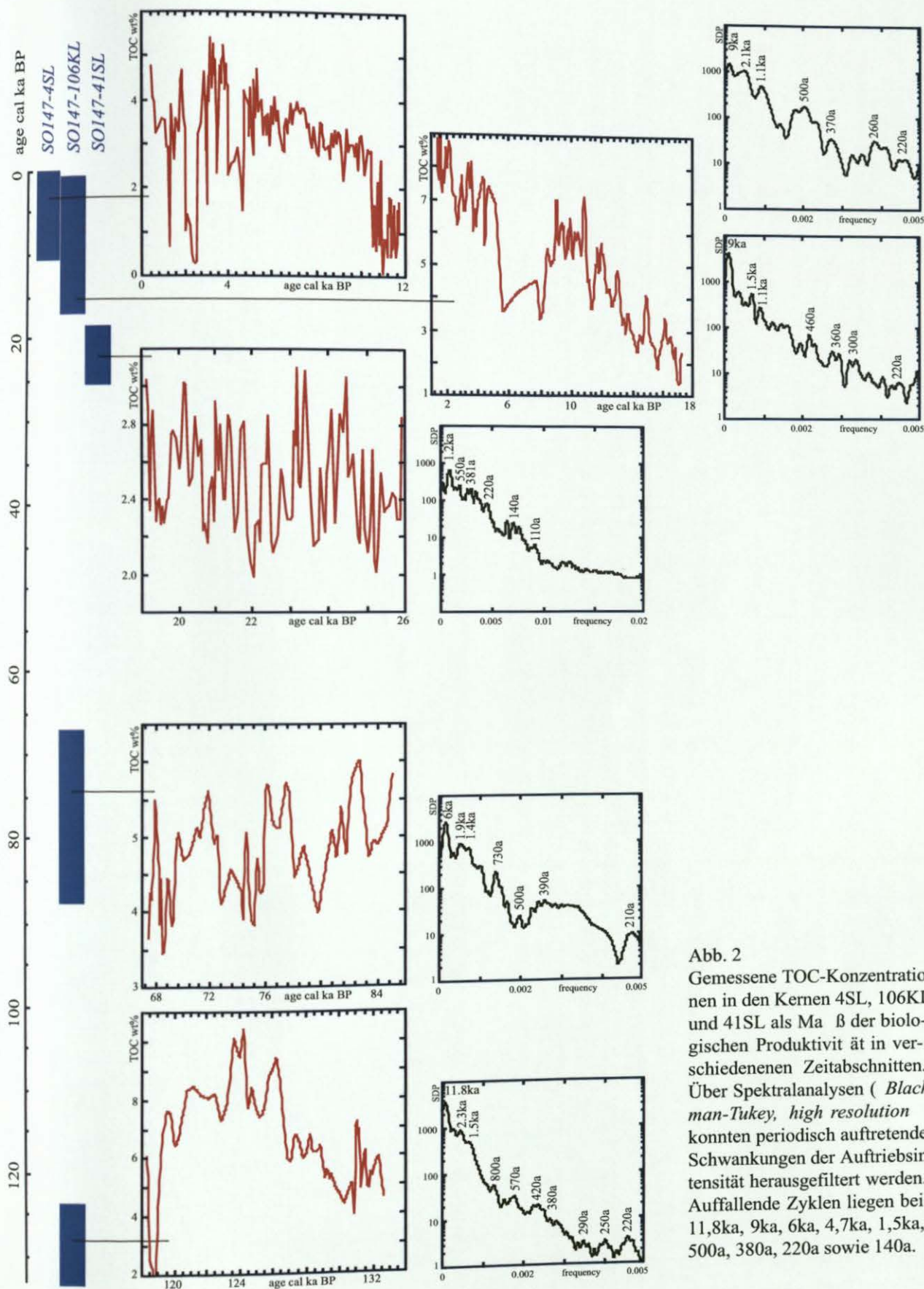


Abb. 2

Gemessene TOC-Konzentrationen in den Kernen 4SL, 106KL und 41SL als Maß der biologischen Produktivität in verschiedenen Zeitabschnitten. Über Spektralanalysen (Blackman-Tukey, high resolution) konnten periodisch auftretende Schwankungen der Auftriebsintensität herausgefiltert werden. Auffällige Zyklen liegen bei 11,8ka, 9ka, 6ka, 4,7ka, 1,5ka, 500a, 380a, 220a sowie 140a.



# In-situ Reflektionsspektroskopie zur Rekonstruktion von Paläoklima und Paläozeanographie am Beispiel El Niños

BERT REIN & FRANK SIROCKO

*Zusammenfassung: Will man hochfrequente Variationen in Paläozeanographie und Paläoklima untersuchen, so benötigt man dazu neben geeigneten Archiven auch Techniken, die kleine Probenmengen und damit hochauflösende Proxy-Daten erlauben. Zur Analyse der El Niño Häufigkeit in der Vergangenheit wurden im sichtbaren Bereich des Lichtes Reflektionsspektren in situ an marinen Sedimentkernen gemessen. Aus den Spektren wurde die Menge an Karotinoid- und Chlorophyll-Derivaten als Zeiger der marinen Bioproduktion abgeleitet. Diese ist El Niño antikorreliert. Direkte El Niño Zeiger sind terrigene klastische Sedimente, die mit Hochwasserfluten nach starken El Niño Regenfällen ins Meer getragen und über den peruanischen Schelf verteilt werden. Die Menge des klastischen Eintrags konnte aus den Spektren rekonstruiert werden. Damit ist es möglich einen marinen Paläo-El Niño Kalender zu entwickeln, der bis ins Spätglazial zurückreicht.*

## 1 Einführung

Die El Niño Southern Oscillation (ENSO) ist ein gekoppelte, ozeanisch-atmosphärische Zirkulation, die die Verteilung von Wärme und Feuchte im gesamten indo-pazifischen Raum und darüber hinaus steuert (BJERKNES, 1969; WYRTKI, 1975). Ein wesentliches Merkmal dieses Phänomens ist die starke interannuelle Variabilität (2-7 Jahre) von Klimaextremen, Dürren und Jahren mit Hochwasserfluten. Aufgrund der weitreichenden sozio-ökonomischen Folgen (Seuchen, Brände, Fluten, Preise von Rohstoffen auf dem Weltmarkt) und der erwarteten globalen Erwärmung, ist es von gesellschaftlichem Interesse, ob und wie ENSO unter unterschiedlichen Rahmenbedingungen in der Vergangenheit existierte. Historische Aufzeichnungen zu Ereignissen, die möglicherweise El Niño zuzuordnen sind, reichen in Südamerika bis in das 16. Jahrhundert (ORTLIEB, 2000), Beobachtungen der Nil-Pegel bis ins frühe 7. Jahrhundert (QUINN, 1992). Ein terrestrischer Rekord lakustriner Tempestite aus Ecuador (RODBELL et al., 1999) stellt z.Zt. den einzigen mehrtausendjährigen „El Niño Kalender“ dar. Mit Ausnahme einiger weniger Jahrzehnte langer pazifischer Korallenzeitreihen (CORRÈGE et al., 2000) existieren bisher keine hochauflösenden marinen Daten. Gerade in marinen Sedimenten sollte dieses Phänomen aber unmittelbar abgebildet werden.

Der Nachweis hochfrequenter Klimaereignisse wie der ENSO in weit zurückreichenden, geologischen Archiven scheiterte bisher an der nötigen temporalen Auflösung der Proxy-Daten. Geringe Sedimentationsraten, die benötigten relativ großen Probenmengen oder der mit vielen Proben verbundene Arbeitsaufwand setzten der zeitlichen Auflösung der Proxy-Daten Grenzen, die keine direkte Betrachtung der ENSO-Frequenzen bzw. einzelner El Niño Ereignisse erlaubte. Hinweise auf die Existenz oder Nichtexistenz ENSO ähnlicher Klimavariabilität wurden bisher indirekt abgeleitet. Entweder durch Nachweis von an klimatische Extreme angepasste Paläo-Pflanzengesellschaften, warm- bzw. kaltwasserliebende marine Faunen (z.B. SANDWEISS et al, 2001) oder dem heutigen System vergleichbare oder nicht vergleichbare Telekonnektionen (z.B. DIAZ & MARKGRAF, 2000).

Zur Rekonstruktion der Häufigkeit von El Niño und La Niña Ereignissen zu unterschiedlichen Klimabedingungen seit dem Spätglazials, wurden, entlang des peruanischen Schelfs, lange, weitgehend fein laminierte Sedimentkerne gewonnen (Abb. 1) (DULLO et al., 2000). Die Ozeanographie und das Klima dieser Region werden grundlegend von der ENSO gesteuert. Der Auftrieb kalten und nährstoffreichen Tiefenwassers verursacht die höchsten marinen Bioproduktivitätsraten weltweit. Während El Niño Jahren ist der Auftrieb durch Advektion von warmem Oberflächenwasser blockiert. Die Bioproduktion bricht zusammen und vermehrte Feuchte bringt ergiebige Regenfälle in ansonsten aride bis hyper-aride Regionen (PHILANDER, 1990; DIAZ & MARKGRAF, 1992). Über die Flüsse werden große Mengen erodierten Materials ins Meer geschwemmt und auf dem Schelf verteilt.

Unter der Voraussetzung einer ausreichenden zeitlichen Auflösung (Sedimentationsrate, Beprobung) können die El Niño / La Niña Phasen der ENSO in den marinen Kernen somit über den terrigenen klastischen Eintrag und Derivate der marinen Bioproduktion untersucht werden. Wir präsentieren hier eine schnelle Methode, mit der es möglich ist, diese Proxies, aus in-situ am Kern gemessenen Reflektionsspektren zu gewinnen.

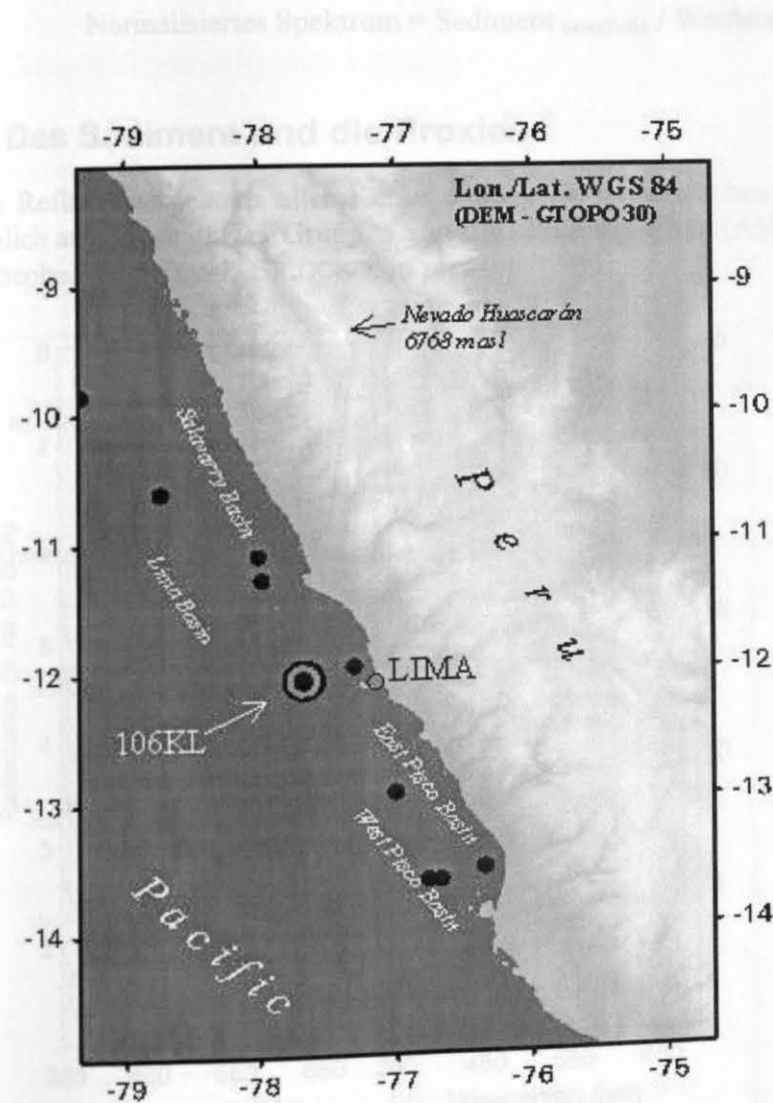


Abb. 1: Karte der wichtigsten Bohrlokationen (Punkte) entlang der peruanischen Küste. Während El Niño Ereignissen werden von Hochwasserfluten terrigene Sedimente aus dem ansonsten ariden bis hyper-ariden Hinterland über lokale Flüsse ins Meer getragen und von küstenparallelen Meeresströmen auf dem Schelf verteilt.

## 2 Die Messtechnik

Eine hohe Probendichte und damit temporale Auflösung wurde durch Verwendung eines Photospektrometers (Spectrolino) der Firma GretagMacbeth. (380-730 nm, 2mm Messfeld) erreicht. Das Gerät wird in der Fertigung zur Qualitätskontrolle von Oberflächen eingesetzt. Mit 10 nm spektraler Auflösung misst das Gerät zwischen 380-730 nm (36 Kanäle) Reflektionsspektren von 2 mm durchmessenden Messpunkten.

Um Veränderungen des Sediments unter Atmosphäreneinfluss zu verzögern, Porositätseffekte zu minimieren und eine Verschmutzung des Spektrometers zu vermeiden wurde auf den frisch aufgeschnittenen Kern eine Frischhaltefolie falten- und blasenfrei aufgewalzt. Durch die Folie hindurch wurden die Reflektionsspektren in 2 mm Schritten fortlaufend gemessen. Dazu wurde der Messkopf aufgesetzt. Die in jedem der Kanäle gemessene Reflektion wurde anschließend über das Spektrum der gegen einen Weißstandard gemessenen Folie normalisiert.

$$\text{Normalisiertes Spektrum} = \text{Sediment}_{\text{unterFolie}} / \text{Weißstandard}_{\text{unterFolie}} \quad (1)$$

## 3 Das Sediment und die Proxies

Die Reflektionsspektren aller Kerne entlang der peruanischen Küste (Abb. 1) sehen sehr ähnlich aus. Es sind zwei Gruppen von Reflektionsspektren (Abb. 2) und deren Mischglieder zu beobachten (REIN & SIROCKO, in press).

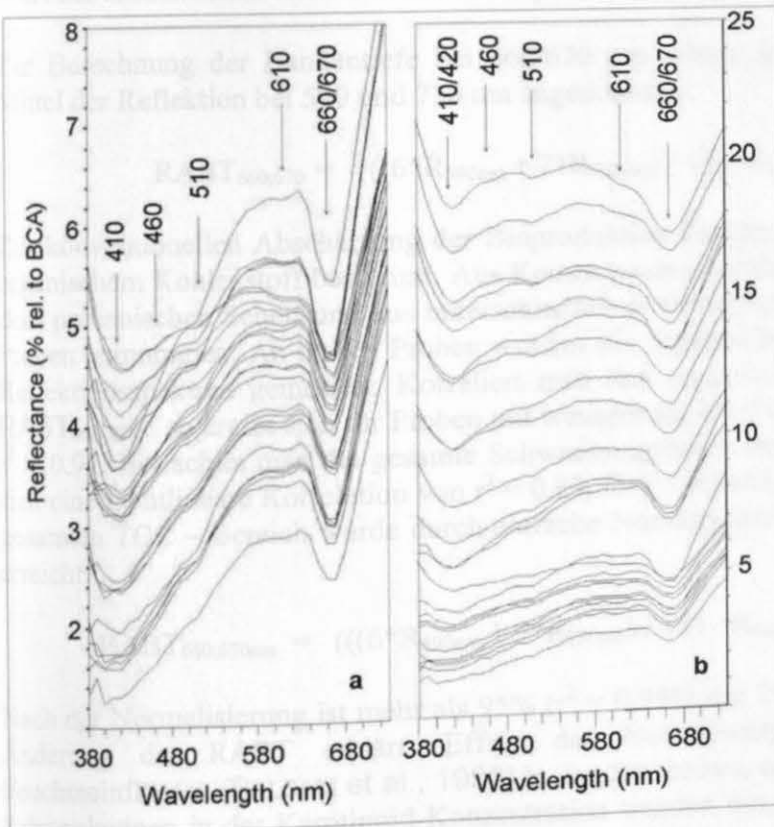


Abb. 2: Reflektionsspektren der Sedimente. (a) Organisch reiche Sedimente und (b) solche mit höheren lithoklastischen Anteilen. (BCA – Keramik-Weißstandard, Gretag Macbeth).



Organisch reiche Sedimente (La Nina Produktion) zeigen Absorptionsbanden bei 660/670, 600/610, 510, 460 und 410 nm (Abb. 2a). Verursacht werden die Banden durch frühdiagenetische Derivate von Photosynthesepigmenten. HPLC – Analysen ergaben, dass die Banden bei 410 und 660/670 nm vor allem durch das Chlorophyll-Derivat Phäophorbid, die bei 460 und 510 nm durch die Absorptionsmaxima resistenter Karotinoid-Fractionen (Diatoxanthin, Karotene, Zeaxanthin) verursacht werden. Dieses Inventar ist identisch mit den von REPETA & GAGOSIAN (1984, 1987) und REPETA (1988) in Oberflächensedimenten entlang der peruanischen Küste festgestellten Photosynthesepigmenten. Spektral sind die Karotinoid-Fractionen sehr ähnlich und können deshalb in den Logging-Daten nicht getrennt werden.

Die gleichen Absorptionsbanden finden sich in mehr oder weniger starker Ausprägung auch in der andern Gruppe (Abb. 2b) von Reflektionsspektren, die in stärkerem Maße durch den terrigenen klastischen Eintrag (El Niño Fluten) beeinflusst sind. Auffällig in dieser Gruppe ist die Verschiebung der maximalen Reflektion von 630 nm in organisch, zu 570 nm in stärker lithoklastisch geprägten Sedimenten.

#### 4 Quantifizierung der Proxies

Semi-quantitativ konnten die Konzentrationen der Photosynthesepigmente als Bioproduktionsproxies (HARRIS et al., 1996) aus den Chlorin- (Chlorophyll) und Karotinoid- Absorptionsbanden der Reflektionsspektren bestimmt werden (REIN & SIROCKO, 2002). Dazu wurden die „relativen Absorptionsbandentiefen“ (RABT) berechnet, indem der Reflektionswert (R) eines theoretischen Kontinuums über der Absorptionsbande durch den Wert der tatsächlichen Reflektion im Absorptionsbandentiefsten dividiert wurde.

Zur Berechnung der Bandentiefe bei 660/670 nm wurde das Kontinuum als gewichtetes Mittel der Reflektion bei 590 und 730 nm angenommen.

$$RABT_{660;670} = (((6 \cdot R_{590nm} + 7 \cdot R_{730nm}) / 13) / R_{min(660;670nm)}) \quad (2)$$

Zur konventionellen Abschätzung der Bioproduktion wurden die Gehalte des Sediments an organischem Kohlenstoff bestimmt. Aus Kernen unterschiedlicher Sedimentationsbecken auf dem peruanischen Schelf und aus unterschiedlichen stratigraphischen Horizonten wurden 48 Proben entnommen. An diesen Proben wurden der organische Kohlenstoffgehalt (TOC) und Reflektionsspektren gemessen. Korreliert man den organischen Kohlenstoffgehalt mit der  $RABT_{660;670}$ , so ergibt sich für Proben mit weniger als 4% TOC eine lineare Korrelation von  $r^2 = 0,97$ . Betrachtet man die gesamte Schwankungsbreite des TOC (0,3 – 10,8%) so ergibt sich eine nichtlineare Korrelation von  $r^2 = 0,89$ . Eine Linearisierung der Korrelation über den gesamten TOC – Bereich wurde durch einfache Normalisierung über die mittlere Reflektion erreicht.

$$RABT_{660;670nm} = (((6 \cdot R_{590nm} + 7 \cdot R_{730nm}) / 13) / R_{min(660;670nm)}) / R_{mean} \quad (3)$$

Nach der Normalisierung ist mehr als 95% ( $r^2 = 0,959$ ) der TOC – Varianz durch die lineare Änderung der RABT erklärt. Effekt der Normalisierung ist die Korrektur von Feuchteinflüssen (BALSAM et al., 1998) in den feuchteren, organisch reichen Sedimenten. Schwankungen in der Karotinoid-Konzentration wurden aus dem Absorptionsmaximum bei 510 nm abgeleitet. Die Stützstellen (490nm, 530nm) zur Konstruktion des lokalen

Kontinuums liegen zwar beide innerhalb der sehr viel breiteren Karotinoid- und der sich zu kürzeren Wellenlängen hin anschließenden Chlorin –Absorption (Soret-Band), stellen aber konsequent in nahezu allen Spektren lokale Reflektionsmaxima dar.

$$RABT_{510nm} = (((R_{490nm} + R_{530nm}) / 2) / R_{510nm}) \quad (4)$$

Zur semi-quantitativen Erfassung von Änderungen des Fluxes terrigenen Materials wurde die Verschiebung des Reflektionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen (s.o.) über das Ratio

$$R_{570nm}/R_{630nm} \quad (5)$$

genutzt. Abbildung 3 zeigt, dass dieses Ratio die terrestrischen Einträge perfekt abbildet. Besser als der in der Paläoozeanographie häufig und fast ausschließlich genutzte L-Wert (Maß für die Helligkeit des Sedimentes), gibt das Ratio, unabhängig von der Korngröße den terrigenen Eintrag wieder. Der aufgrund seiner Korngrößen dunkle Turbidit in Abbildung 3 würde sich im L-Wert nicht von dem organisch-reicheren Sediment abheben. Das Ratio klassifiziert ihn aber gleichermaßen, wie die feinkörnigen, hellen Ton-/Siltlagen.

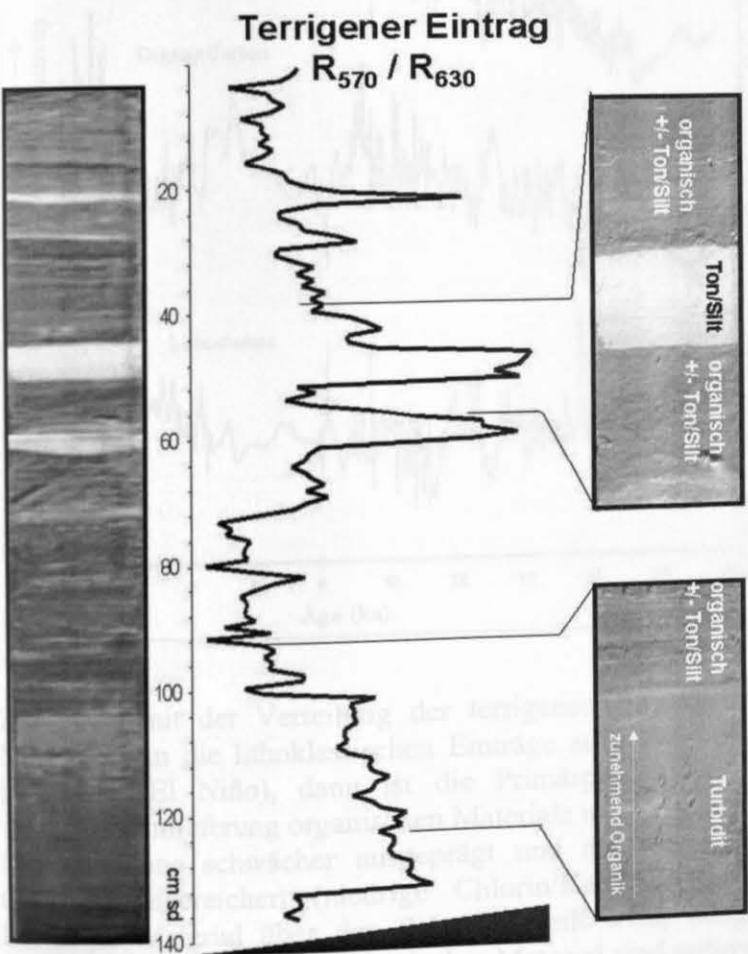


Abb. 3: Übersichtaufnahme (links) eines kurzen Kerabschnittes, Detailaufnahmen (rechts) und aus dem Ratio  $R_{570nm}/R_{630nm}$  abgeleitete Verteilung lithoklastischer Sedimente im Kern (Mitte). Mit Ausnahme weniger Abschnitte, wie in diesem Beispiel, treten die lithoklastischen Einträge nicht als deutlich ausgeprägte Lagen auf, sondern als mehr oder weniger konzentrierte Beimengungen.

## 5 Generelle Muster der Proxies

In den Kernen kovariieren, wie erwartet die Chlorine und die Karotinoide. Bildet man aber das Ratio beider Fraktionen (Chlorine/Karotinoide), so wird deutlich, dass dieses in den Pigmentmaxima höher ist. Das bedeutet, dass neben einer allgemeinen Anreicherung stabiler Karotinoid-Fraktionen im Wasser und Sediment (REPETA, 1988), Karotinoide zu Zeiten niedrigerer Primärproduktion stärker angereichert werden. Diese Wechsel, sich ändernder Erhaltungsbedingungen, könnten durch Veränderungen der Tiefenlage und Intensität der Sauerstoff-Minimum-Zone unter einer mehr oder weniger produktiven Auftriebs-Zelle hervorgerufen werden. Eine Anreicherung der gefundenen Karotinoid-Fraktionen ist die Folge erhöhter Sauerstoffkonzentrationen im Wasser.

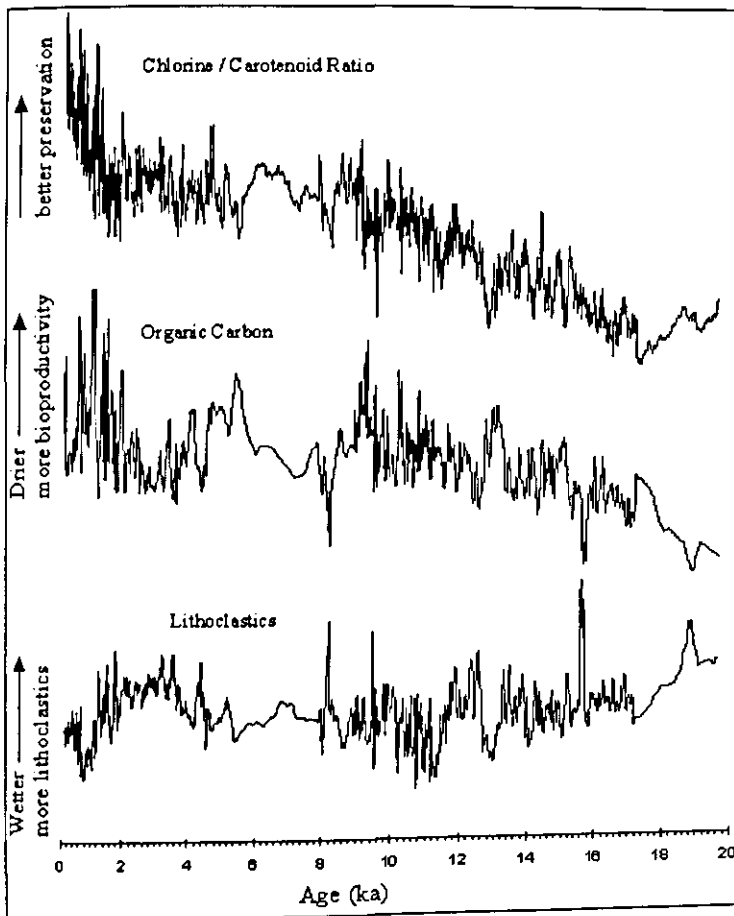


Abb. 4: Aus Reflektionspektren abgeleitete Veränderungen der kontinentalen Feuchte, der marinen Bioproduktion und der Erhaltungsbedingungen für organisches Material während der letzten 20000 Jahre in der El Niño Region Peru.

Zusammen mit der Verteilung der terrigenen Einträge ergibt sich ein relativ einfaches Muster: Wenn die lithoklastischen Einträge aufgrund von Regenfällen auf dem Kontinent hoch sind (El Niño), dann ist die Primärproduktion (Chlorine) reduziert. Durch die verringerte Anlieferung organischen Materials ist die Sauerstoffuntersättigung der Sauerstoff-Minimum-Zone schwächer ausgeprägt und die Karotinoide sind im Vergleich zu den Chlorinen angereichert (niedrige Chlorin/Karotinoid-Ratios). Umgekehrt, wenn wenig klastisches Material über den Schelf verteilt wird, steigt die Primärproduktion und die Erhaltungsbedingungen für organisches Material sind aufgrund der starken Sauerstoffzehrung verbessert (hohe Chlorin/Karotinoid-Ratios).



## 6 Paläo - El Niño

Wie die Ergebnisse von 42 AMS- $^{14}\text{C}$  Datierungen in Kern 106KL zeigen (REIN et al., in prep), erlaubt die hohe Messdichte im frühen und späten Holozän sub-annuelle, oder zumindest interannuelle Probenauflösung und damit einen direkten Blick in die ENSO-Frequenzen. Neben Variationen der Proxies auf der Skala von Jahrtausenden und Jahrhunderten, wie sie in Abbildung 4 vorgestellt wurden, ist eine ausgeprägte Konzentration der Varianz der Proxy-Daten im ENSO-Band zu beobachten (Abb. 5). Beispielhaft ist hier ein 100 Jahre langer Abschnitt (106KL) aus dem Mittelalter dargestellt. Die Probenauflösung beträgt 0,6 Jahre. Unterschiedlich starke El Niño - Ereignisse als Peaks in den Gehalten terrigener Lithoklastika zu erkennen. Das Wavelet in Abbildung 5b zeigt, dass von El Niño gesteuerte Variationen der kontinentalen Feuchte entscheidend für die Sedimentbildung vor der Küste Perus sind.

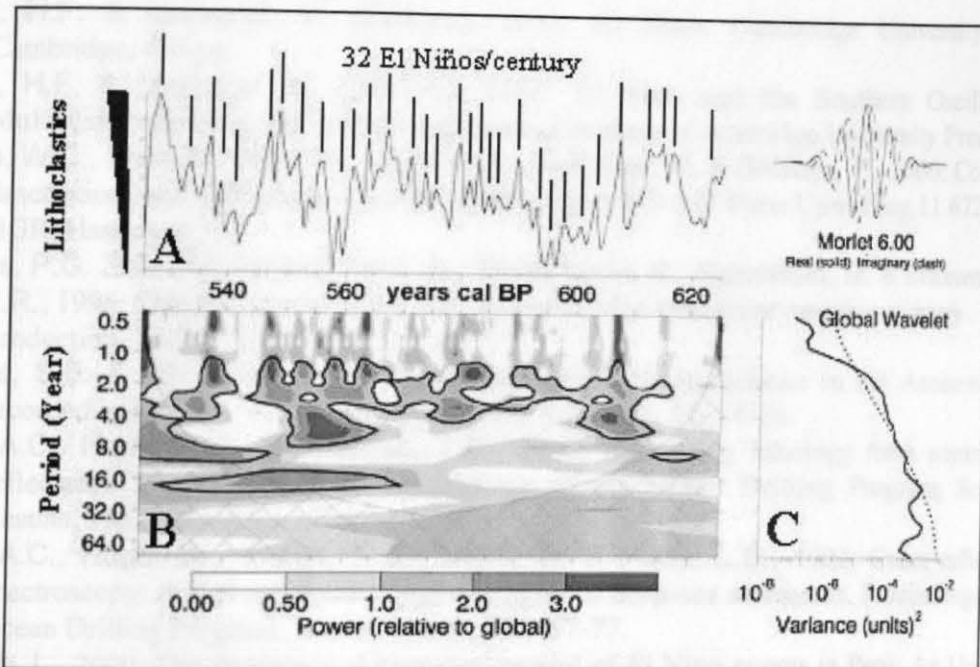


Abb. 5: Lithoklastische Einträge zwischen 525-625 cal BP (A). Wavelet (B) und Globales Wavelet (C) für den gleichen Zeitraum. Für die schwarz umrahmte Fläche im Wavelet ist die Signifikanz (Rednoise)  $\geq 90\%$ .

## 7 Schlussfolgerung

Obwohl seit Jahrzehnten an Bord von Forschungsschiffen eingesetzt, wurde photospektrometrisches Loggen in der Vergangenheit weitgehend zur Farbbeschreibung (Farbindizes) von Sedimentkernen verwandt. Die Verknüpfung der deskriptiven Farbwerte mit der Sedimentzusammensetzung, oder gar die detaillierte Betrachtung der Reflektionseigenschaften, war in der Vergangenheit die große Ausnahme (MIX et al., 1992, 1995; HARRIS & MIX, 1999). Eine solche Auswertung wurde hier vorgestellt. Obwohl die Technik nicht voll quantitativ ist, eröffnet sie die Möglichkeit sehr hochauflösende Proxy-Daten zu gewinnen, die mit konventionellen Methoden nicht erzielt werden können.

Die Auswertung von Pigmentkonzentrationen und Pigmentratios liefert Informationen zu hochfrequenten Änderungen der marinen Paläo-Biomasseproduktion und der Ventilation der tieferen Wasserschichten. Lithoklastische Sedimentbestandteile ermöglichen die Ermittlung hochfrequenter Änderungen der kontinentalen Feuchte. Durch die Inwertsetzung fernerkundlicher Methoden für die Sedimentbearbeitung und die damit erzielte, für marine Paläoarchive extrem hohe Auflösung, ist die Erstellung eines marinen El Niño Kalenders möglich.

## 8 Literaturverzeichnis

- Bjerknes, J., 1969: Atmospheric teleconnections from the equatorial Pacific. *Monthly Weather Review*, 97(3): 163-172.
- Corrège, T., Delcroix, T., Récy, J., Beck, W., Cabioch, G. & Le Cornec, F., 2000: Evidence for stronger El Nino-Southern Oscillation (ENSO) events in a mid-Holocene massive coral. *Paleoceanography*, 15: 465-470.
- Diaz, H.F. & Markgraf, V. (Editors), 1992: *El Nino*. Cambridge University Press, Cambridge, 476 pp.
- Diaz, H.F. & Markgraf, V. (Editors), 2000: *El Nino and the Southern Oscillation - Multiscale variability and global and regional impacts*. Cambridge University Press.
- Dullo, W.C., Rein, B., Wolf, A., Biebow, N., Schaber, K. & Sirocko, F., 2000: Core descriptions and reflectance spectra. Cruise report SO-147 Peru-Upwelling, 11 672/00, BGR, Hannover.
- Harris, P.G. Zhao, M., Rosell-Melé, A., Tiedemann, R., Sarnthein, M. & Maxwell, J.R., 1996: Chlorin accumulation rate as a proxy for Quaternary marine primary production. *Nature*, 383: 63-65.
- Harris, S.E. & Mix, A.C., 1999: Pleistocene precipitation balance in the Amazon Basin recorded in deep sea sediments. *Quaternary Research*, 51: 14-26.
- Mix, A.C., Harris, S.E. & Janecek, T.R., 1995: Estimating lithology from nonintrusive reflectance spectra: Leg 138. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 138: 413-427.
- Mix, A.C., Rugh, W., Pisias, N.G., Veirs, S. & Party, L.S., 1992: Color reflectance spectroscopy: A tool for rapid characterization of deep-sea sediments. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial reports*, 138: 67-77.
- Ortlieb, L., 2000: The documented historical record of El Nino events in Peru: An Update of the Quinn record (sixteenth through nineteenth centuries). In: H.F. Diaz and V. Markgraf (Editors), *El Nino and the Southern Oscillation - Multiscale variability and global and regional impacts*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 207-295.
- Philander, S.G.H., 1990: *El Niño, La Niña, and the Southern Oscillation*. Academic Press, San Diego, 293 pp.
- Quinn, W.H., 1992: A study of southern Oscillation-related climate activity for A.D 622-1900 incorporating Nile River flood data. In: H.F. Diaz and V. Markgraf (Editors), *El Niño*. Cambridge University Press, pp. 119-149.
- Rein, B. & Sirocko, F., (in press): In-situ reflectance spectroscopy – Analyzing techniques for high-resolution pigment logging in sediment cores. *Int. J. Earth Science (GR)*
- Repeta, D.J., 1988: Carotenoid diagenesis in recent marine sediments: II. Degradation of fucoxanthin to loliolide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 699-707.
- Repeta, D.J. and Gagosian, R.B., 1984: Transformation reactions and recycling of carotenoids and chlorins in the Peru upwelling region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1265-1277.

- Repeta, D.J. & Gagosian, R.B., 1987: Carotenoid diagenesis in recent marine sediments - I. The Peru continental shelf (15°S, 75°W). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 1001-1009.
- Rodbell, D.T. Seltzer, G.O., Anderson, D.M., Abbott, M.B., Enfield, D.B. & Newman, J.H., 1999. An 15,000-year record of El Nino-driven alluviation in Southwestern Ecuador. *Science*, 283: 516-520.
- Sandweiss, D.H., Maasch, K.A., Burger, R.L., Richardson III, J.B., Rollins, H.B., Clement, A., 2001: Variation in Holocene El Nino frequencies: Climate records and cultural consequences in ancient Peru. *Geology*, 29: 603-606.
- Wyrski, K., 1975: El Niño - The dynamic response of the equatorial Pacific Ocean to atmospheric forcing. *Journal Physical Oceanography*, 5: 572-584.



Bert Rein · Frank Sirocko

## In-situ reflectance spectroscopy – analysing techniques for high-resolution pigment logging in sediment cores

Received: 5 July 2001 / Accepted: 22 January 2002 / Published online: 26 March 2002  
© Springer-Verlag 2002

**Abstract.** The temporal resolution of marine proxy data is limited by analytically required sample size. We present in-situ reflectance spectroscopy techniques (usually applied in remote sensing) to analyse the organic fraction of marine and terrestrial sediment. From absorption band depths, photosynthesis pigment variations are derived for sediments from the upwelling region off Peru, where productivity is related to the annual variability of El Niño strength. Quantitative estimations of diagenetic photosynthesis pigments derived from absorption band analysis in reflectance spectra are highly correlated to organic carbon content. The ratio of pigment fractions is related to chlorine concentration and reflects organic matter preservation and deep-water ventilation changes. The import of terrigenous mineroclastics (TM) by local rivers is semi-quantitatively documented in the spectrum continuum. TM is inversely varying with organic matter preservation and chlorine concentration.

**Keywords** Core logging · Reflectance spectroscopy · Photosynthesis pigments · Terrigenous clastics · EL Niño

### Introduction

Off the coast of Peru, extensive upwelling of cool and nutrient-rich deep-sea water is dynamically produced by the offshore transport of surface waters by trade winds during the La Niña phases (Bjerknes 1969; Wyrski 1975). Warming of surface water during El Niño events usually occurs around Christmas and causes climate disturbance world-wide if warm surface-water conditions occur for longer than several months (Cane 1983; Diaz and Markgraf 1992). In between the EL Niño events, upwelling causes the Peruvian shelf to be the world's most bioproductive marine environment, supplying or-

ganic matter and photosynthesis pigments to the sediments. The sedimentary record of these components and their transformation products can be used to estimate past bioproductivity (Harris et al. 1996). In this paper photosynthesis pigments are considered proxy data for upwelling intensity (bioproductivity). The terrigenous mineroclastics on the continental shelf of Peru originate from the sediment supplied by small local rivers after heavy rainfall. Recently, floods are connected to EL Niño conditions when the upwelling breaks down and warm surface water supplies water vapour (Philander 1990).

The temporal resolution of marine proxy data is limited by analytically required sample size or time. Photospectrometric core logging has been developed as a time- and cost-effective analytical alternative for the acquisition of mineral and geochemical parameters or the determination of sediment colour (Mix et al. 1992; Dansgaard et al. 1993; Mix et al. 1995; Schneider et al. 1995; Hughen et al. 1996; Berger et al. 1998). Here, we present techniques for the (semi-)quantitative analyses of the photospectrometric logging data. Absorption bands and spectrum continuum are analysed to derive high-resolution data on palaeoproductivity (photosynthesis pigments) in the upwelling region and humidity variations (terrigenous lithoclastics) on the continent.

### Materials and methods

To study El Niño/La Niña frequencies, and lateral and temporal variability of position and strength of upwelling in the past, cores were recovered during cruise SONNE147 (Kudraß 2000) from present water depths of 80–600 m in various fore-arc basins off the coast of Peru (9–14°S). The Salaverry and East Pisco Basin with a small basin in between ('Mudlens' off Callao) are separated by the Lima Platform, a structural high with almost no Holocene sediments (Dullo et al. 2000). A strong oxygen minimum zone below 50-m water depth inhibits/prevents bioturbation and favours the preservation of

B. Rein (✉) · F. Sirocko  
Department for Geosciences, University of Mainz, Becherweg 21,  
55099 Mainz, Germany  
e-mail: brein@mail.uni-mainz.de  
Tel.: +49-6131-3920892, Fax: +49-6131-3924769

**Table 1** Algorithms for spectrum normalization and calculation of relative absorption band depths ( $R_x$ —reflectance at  $x$  nm wavelength;  $R_{\min(x,y)}$  or  $R_{\max(x,y)}$ —minimum or maximum reflectance at  $x$  or  $y$  nm wavelength; analogously  $RABD_x$ —relative absorption band depth,  $RADA_x$ —relative absorption band area)

Algorithm	
Sediment <sub>transparency</sub> /white reference <sub>transparency</sub>	(1)
$RABD = 1 - (R_{\text{band absorption maximum}}/R_{\text{continuum}})$	(2)
$RABD = R_{\text{continuum}}/R_{\text{band absorption maximum}}$	(3)
$RABD_{660/670} = \{[(6 \cdot R_{590} + 7 \cdot R_{730})/13]/R_{\min(660/670)}\}$	(4)
$RABD_{660/670} = \{[(6 \cdot R_{590} + 7 \cdot R_{730})/13]/R_{\min(660/670)}\}$	(5) (I-band)
$R_{\min(660/670)}/R_{\text{mean}}$	(6)
$RABD_{400-560} = [(R_{590}/R_{400}) + \dots + (R_{590}/R_{560})]/R_{\text{mean}}$	(7)
$RABD_{510} = \{8[(R_{490} + R_{530})/2]/R_{510}\}$	

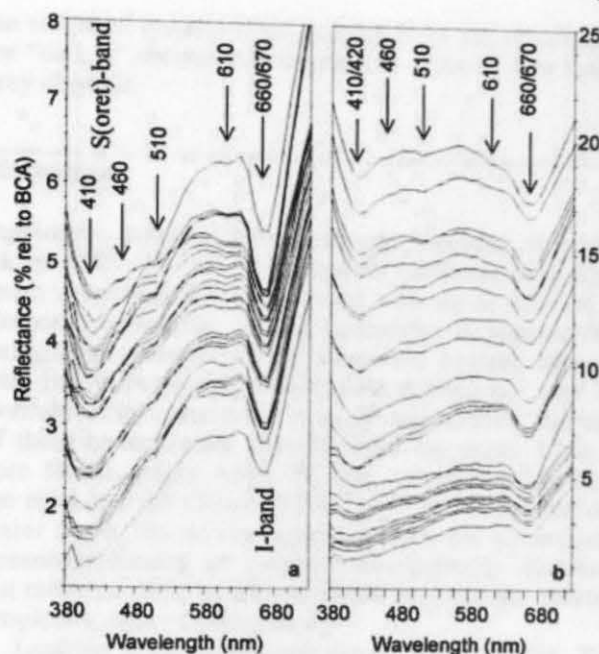
finely laminated diatomaceous and diatom-bearing oozes within the basins. The approach to acquire high-resolution proxy data from high-resolution records was photospectrometric logging. A Gretag Spectrolino (GretagMacbeth, Switzerland) was used which allows measurement down to millimetre resolution. The sensor's field of view is 2.5 mm. The spectral coverage ranges from 380 to 730 nm, with a spectral resolution of 3-nm band pass filter width which is resampled to 10 nm. The photospectrometre uses a ceramic plate (BCA – GretagMacbeth) as white standard. The split cores were covered with a thin polyethylene transparency to avoid contamination of the sensor head, to protect the sediment from the atmosphere, and to minimize porosity effects. Wavelength-dependent illumination and transparency effects were corrected by dividing each radiance spectrum acquired from the sediment by that of the transparency-covered standard (Table 1, 1).

Shipboard visible-light reflectance spectra were acquired from fresh sediment for 13 long, late Quaternary core sequences with 5- to 10-mm sample spacing.

## Results

Although displaying different (spectral) continua, important absorption bands are the same in all spectra. Stronger absorption maxima are found at centre wavelengths of 660–670, 600–610, 510, 460 and 410 nm (Fig. 1). The set of absorption bands suggest that these have been caused by diagenetic derivatives of photosynthetic pigments. This is confirmed by high-pressure liquid chromatography, which showed that the pigment inventory is dominated by early diagenetic chlorophyll derivatives (chlorines), mostly phaeophorbides (a, b) as well as by diverse carotenoids with diatoxanthin, carotene and zeaxanthin as the most important fractions. This is in accordance with previously reported carotenoids (Repeta and Gagosian 1984, 1987; Repeta 1988) from the region. Spectrally, these carotenoids are very similar and cannot be distinguished in mixtures (logging data).

As would be expected (Schwendinger 1969), comparison of spectra in aquatic and methanolic solvent shows



**Fig. 1a, b** Reflectance spectra. Spectra on the left (a) are typical for more or less autochthonous sediments, those on the right (b) are from sediments with larger contributions of terrigenous mineroclastics (TM). As well as organic pigment-related absorption bands (arrows with centre wavelength in nm), changes (tilt) of the spectrum continuum can be observed which are related to TM portions in sediment

corresponding absorption features which are systematically offset for carotenoids towards longer wavelengths in water. Therefore, reflectance minima at 460 and 510 nm in the logging data reflect carotenoid absorption maxima (Schwendinger 1969) within a much broader carotenoid absorption. The strongest spectral features, the S(oret)-band (400–410 nm) and the I-band (660–670 nm; Baker and Louda 1986; Rosell-Melé et al. 1997) are related to diagenetic products of chlorophyll-a (Dunning 1963).

For quantitative pigment estimations, relative absorption band depth (RABD) was calculated by calculating ratios and normalizing reflectance at distinct wavelengths (Table 1, 2–7). Formerly, RABDs were successfully applied to correct, for example, grain size and mixture effects for the quantification of organic and inorganic materials in hyperspectral remote-sensing data (e.g. Clark and Roush 1984; Baugh and Kruse 1994; Krüger et al. 1998; Thiemann and Kaufmann 2000).

For the I-band analysis we constructed a theoretical continuum value at the absorption band centre wavelength which is approximated here from the weighted mean of reflectance at 590 and 730 nm, both relative reflectance maxima outside the absorption bands (Fig. 1). In simplification of RABD (2) as originally defined (Clark and Roush 1984; Table 1), the value of reflectance at the theoretical continuum was simply divided by the actual reflectance (3).  $RABD_{660-670}$  (4) plotted against total organic carbon (TOC) contents of samples



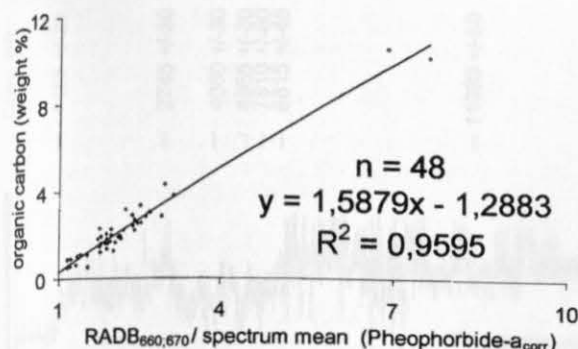


Fig. 2 Organic carbon and water-corrected chlorine absorption band depth

( $n=48$ ) from different stratigraphic levels and coring sites off the shore of Peru reveal that both are linearly correlated ( $r^2=0.97$ ) in sediments with less than 4% TOC. In sample populations covering the entire range of TOC values (0.3–10.8%), the relation to the absorption band depth becomes exponential with  $r^2=0.89$ . The linearity of the regression function can be extended to cover the whole observed TOC range by introducing a very simple correction to account for increased water content due to organic matter or to generally higher water content at the top of the cores. Water reduces the overall reflectance (Balsam et al. 1998) and smoothes the depth of absorption bands, as do opaque minerals (e.g. sulphides; Krüger et al. 1998). After normalization of RADBs by mean spectrum reflectance (5), more than 95% ( $r^2=0.959$ ) of TOC is linearly explained by the relative depth of the absorption band at 660/670 nm (Fig. 2). A similar relation ( $r^2=0.9384$ ) is found by approximating the total pigment content (chlorophyll derivatives, carotenoids) by calculating the relative absorption band area (RABA) between 400 and 560 nm below the local reflectance maximum at 590 nm (6). RABA could only be constructed one-side (monocline) supported, because the absorption band and the local reflectance maximum outside the absorption band are cut off by the spectral range of the photometer on the shorter wavelength side. For quantification of carotenoids, local absorption maxima were used (7), which are superimposed on the much broader carotenoid absorption feature. After rising the  $RABD_{510}$  to the fourth power, the  $RABD_{660,670}/RABD_{510}$  (pheophorbide/carotenoid) ratio was calculated. This pre-operation was carried out to obtain comparable absolute values for both pigment groups before calculating ratios.

Proxy parameters can also be extracted from the spectrum continuum. Lithogenic sediments with or without changing proportions of organic matter are clearly characterized by the continuum, expressed as a shift in the maximum reflectance to shorter wavelengths and a tilt of continuum inclination towards longer wavelengths (Fig. 1). A simple ratio,  $R_{570}/R_{630}$ , has been calculated to estimate terrigenous mineroclastics. This is much more appropriate than using the brightness (e.g. L-value) of

the sediment because coarser grain sizes are responsible for "darker" sediments compared to more or less bright grey clay/silt.

## Discussion

Previously, samples from seven core locations were dated by AMS  $^{14}C$ . All of these 440–1,920 cm long cores reach down into the last Glacial with up to 820 cm of Holocene sediments. Strong similarities in pigment and terrigenous contents of the cores are evident between sites but, because only one to three datings per core are available, any correlation is as yet speculative. Because of these uncertainties, data for only the upper 10 m of core 106KL (eight AMS- $^{14}C$  ages, alkali residue) from the mud lens off Callao ( $12^{\circ}03'S$ ,  $77^{\circ}40'W$ , present-day water depth 184 m) are presented here, not to be palaeoceanographically or palaeoclimatologically discussed but rather to show general relations between the spectroscopically derived proxy data.

Looking at the down-core proxy variation (Fig. 3), a general pattern becomes evident. Chlorine (Phe) and carotenoid (Car) concentrations co-vary, as can be expected. The ratio of both pigment groups has been calculated to detect differences in these very similar down-core distributions, revealing that the  $(Phe)/(Car)^4$  ratio is higher in the (Phe) and (Car) maxima. This means that besides a general diagenetic enrichment of more resistant carotenoids in the water column and sediment (Repeta 1988), these are the more enriched in samples with reduced (Phe). In turn, this means that the preservation of organic matter changed in time. Lower (Phe) and enriched (Car) would be plausible with higher ( $O_2$ ) in the water column. The changing preservation conditions could be controlled by shifts in depth and intensity of the oxygen minimum zone below more or less extensive primary production and upwelling strength.

Together with the record of terrigenous sediment concentration, a first general picture can be drawn. When terrigenous mineroclastics (TM) are supplied by local rivers during wetter periods or floods, then upwelling, primary production and the intensity of the oxygen minimum zone (OMZ) are reduced, as is known during modern EL Niño events. Through ventilation, poor conditions for organic matter preservation are established (low (Phe), low Phe/Car). By contrast, (Phe) and Phe/Car are higher with decreasing TM during times of intensified upwelling. These relationships have been validated throughout not only the 106KL sediment record but also for the other records studied. The possibility that simple dilution effects could produce the organic pigment and TM down-core distribution patterns can be excluded, as is shown by the linear ( $r^2=0.1492$ ) and third-order ( $r^2=0.1872$ ) correlation coefficients.

Highly variable primary production, oceanic climate changes in the tropical Atlantic region during the deglaciation. Nature 383:1–54

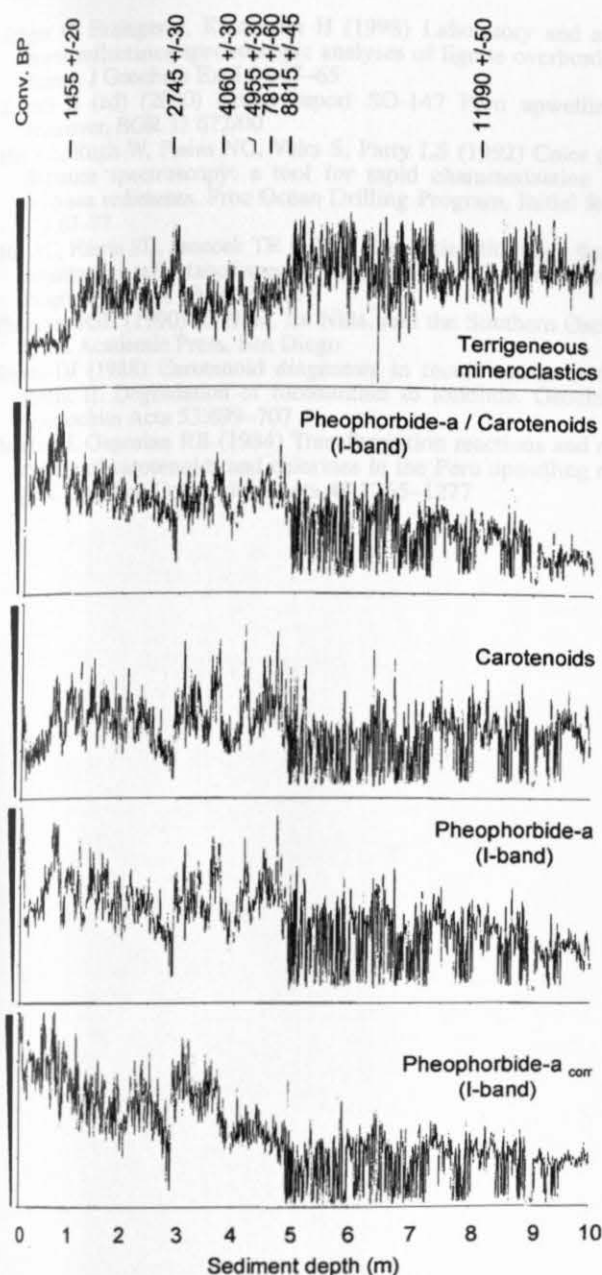


Fig. 3 Terrigenous mineroclastics and organic pigments in upper 10 m of core 106KL. Terrigenous mineroclastics are supposed to reflect continental humidity variations (El Niño). Pheophorbide is considered as palaeoproductivity proxy (upwelling/nutrients). The ratio Phe/Car is used as organic matter preservation index. Measured carotenoid fractions are more enriched under poorer preservation conditions, indicated by low values for the Phe/Car ratio.

## Conclusions

In the past, photospectrometric logging has been mostly limited to sediment colour indices which could sometimes be related to sediment components. The identification and semi-quantitative analysis of absorption bands by means of in-situ reflectance spectroscopy has been

demonstrated in this paper. The pigment logging of marine organic-rich sediments can provide information on the origin and abundance of organic matter, the abundance of minerogenic matter and can give first hints about the status of deep-water ventilation. Although the logging technique is not fully quantitative, it opens the possibility to acquire very high-resolution proxies for estimations of past bioproductivity and organic matter preservation changes in anoxic sedimentary basins. The method is extremely cost- and time-effective (5-mm sampling interval, 20 min per core metre). Within hours, fresh sediment surfaces of long cores can be measured and analysed to immediately evaluate core sequences and to increase temporal resolution or supplement proxies from conventional palaeoceanographical tools.

**Acknowledgements** We thank Dr. M. Richter and Heiko Mewes, Institute for General Botany, University of Mainz, for HPLC analyses and Anja Wolf, Geomar Kiel, for duplicate TOC analyses. H. Kaufmann and an anonymous reviewer are thanked for reviewing the manuscript. The study was funded by the Federal Ministry for Education and Research of Germany.

## References

- Baker EW, Louda JW (1986) Porphyrins in the geological record. In: Johns RB (ed) Biological markers in the sedimentary record. Elsevier, Amsterdam, pp 125–226
- Balsam WL, Deaton BC, Damuth JE (1998) The effects of water content on diffuse reflectance spectrometry studies of deep-sea sediment cores. *Mar Geol* 149:177–189
- Baugh WM, Kruse FA (1994) Quantitative geochemical mapping of ammonium minerals using field and airborne spectrometers. Cedar mountains, Esmeralda county, Nevada. In: 10th Thematic Conf Geologic Remote Sensing, San Antonio, pp 304–315
- Berger WH, Wefer G, Richter C, Party SS (1998) Color cycles in Quaternary sediments from the Congo fan region (site 1075): a statistical analysis. *Proc Ocean Drilling Program, Initial Rep* 175:561–567
- Bjerknes J (1969) Atmospheric teleconnections from the equatorial Pacific. *Monthly Weather Rev* 97(3):163–172
- Cane MA (1983) Oceanographic events during EL Niño. *Science* 222:1189–1195
- Clark RN, Roush TL (1984) Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *J Geophys Res* 89B7:6329–6340
- Dansgaard W, Johnsen SJ, Clausen HB, Dahl-Jensen D, Gundestrup NS, Hammer CU, Hvidberg CS, Steffensen JP, Sveinbjörnsdóttir AE, Jouzel J, Bond GC (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* 364:218–220
- Diaz HF, Markgraf V (eds) (1992) El Niño. Cambridge University Press, Cambridge
- Dullo WC, Rein B, Wolf A, Biebow N, Schaber K, Sirocko F (2000) Core descriptions and reflectance spectra. In: Kudrath H (ed) Cruise report SO-147 Peru upwelling. Hannover, BGR 11 672/00, pp 102–119
- Dunning HN (1963) Geochemistry of organic pigments. In: Breger IA (ed) Organic geochemistry. Pergamon Press, Oxford, pp 367–430
- Harris PG, Zhao M, Rosell-Melé A, Tiedemann R, Sarnthein M, Maxwell JR (1996) Chlorine accumulation rate as a proxy for Quaternary marine primary production. *Nature* 383:63–65
- Hughen KA, Overpeck JT, Peterson LC, Trumbore S (1996) Rapid climate changes in the tropical Atlantic region during the last deglaciation. *Nature* 380:51–54



- Krüger G, Erzinger J, Kaufmann H (1998) Laboratory and air-borne reflectance spectroscopic analyses of lignite overburden dumps. *J Geochem Expl* 64:47–65
- Kudraß H (ed) (2000) Cruise report SO-147 Peru upwelling. Hannover, BGR 11 672/00
- Mix AC, Rugh W, Pisias NG, Veirs S, Party LS (1992) Color reflectance spectroscopy: a tool for rapid characterization of deep-sea sediments. *Proc Ocean Drilling Program, Initial Rep* 138:67–77
- Mix AC, Harris SE, Janecek TR (1995) Estimating lithology from nonintrusive reflectance spectra: Leg 138. *Proc Ocean Drilling Program, Sci Res* 138:413–427
- Philander SGH (1990) *El Niño, La Niña, and the Southern Oscillation*. Academic Press, San Diego
- Repeta DJ (1988) Carotenoid diagenesis in recent marine sediments. II. Degradation of fucoxanthin to loliolide. *Geochim Cosmochim Acta* 53:699–707
- Repeta DJ, Gagosian RB (1984) Transformation reactions and recycling of carotenoids and chlorines in the Peru upwelling region. *Geochim Cosmochim Acta* 48:1265–1277
- Repeta DJ, Gagosian RB (1987) Carotenoid diagenesis in recent marine sediments. I. The Peru continental shelf (15°S, 75°W). *Geochim Cosmochim Acta* 51:1001–1009
- Rosell-Melé A, Maslin MA, Maxwell JR, Schaeffer P (1997) Biomarker evidence for “Heinrich” events. *Geochim Cosmochim Acta* 61:1671–1678
- Schneider RR, Cramp A, Damuth JE, Hiscott RN, Kowsmann RO, Lopez M, Nanayama F, Normark WR, Leg 138 Shipboard Scientific Party (1995) Color reflectance measurements obtained from Leg 155 cores. *Proc Ocean Drilling Program, Initial Rep* 155:697–700
- Schwendinger RB (1969) Carotenoids. In: Eglinton G, Murphy MTJ (eds) *Organic geochemistry – methods and results*. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp 425–437
- Thiemann S, Kaufmann H (2000) Determination of chlorophyll content and trophic state using field spectrometer and IRS-1 C satellite data in the Mecklenburg Lake District, Germany. *Remote Sensing Environ* 73:227–235
- Wyrski K (1975) El Niño – The dynamic response of the equatorial Pacific Ocean to atmospheric forcing. *J Phys Oceanogr* 5: 572–584



## **New High Resolution EDXRF-Scanner (GEOSCANNER): First results from pistoncore 106 KL**

Mit dem neuen EDXRF-Scanner (energy dispersive x-ray fluorescence scanner), kurz „Geoscanner“, der BGR wurde der Kolbenlotkern 106KL untersucht.

Von abgenommen Sedimentscheiben (ca. 10 cm x 20 cm x 0,5 cm jeweils in einer Kunststoffschachtel) wurden herkömmliche Radiographien erzeugt, um ein detailliertes Bild der teils feinlamierten, aber auch von vielen erosiven Diskordanzen durchzogenen Sedimente zu erhalten. Die Sediment-Scheiben wurden zusätzlich in Folie eingepackt um eine Austrocknung während der Messung im Geoscanner zu verhindern. Zusätzlich ermöglicht erst die Folie die notwendige senkrechte Montage der einzelnen Kunststoffschachteln mittels Doppelklebeband auf einem Plexiglasträger.

Die gemessenen Elementspektren liegen von einem vollständigen Profil über den Kern mit einer räumlichen Auflösung von 50 µm vor. Die Vorteile des Verfahrens sind ein vergleichsweise geringer Aufwand für die Probenvorbereitung und eine schnelle nicht-destruktive Datenakquisition, die alle Elemente von Mg bis U in einem kontinuierlichen Profil erfasst. Als nachteilig erweist sich, dass die leichten Elemente bis Na nicht gemessen werden können, dass Messfehler durch Umgebungsluft bei den leichten Elementen Mg, Al und Si entstehen, und dass eine Matrixkorrektur nur schwer durchführbar ist (Heterogenität und wechselnde Geometrie der Proben). Darüber hinaus ist die Quantifizierung der gemessenen relativen Intensitäten bisher nicht optimiert.

Ausgehend von der Hypothese, dass sich wechselnde El Niño Verhältnisse in wechselndem klastischen Eintrag widerspiegeln sollten, wurden als Proxies für klastischen Eintrag K, Ti, Zr benutzt, Ca repräsentiert schwankende Karbonatgehalte, wobei Fe sowohl klastischen Eintrag, als auch frühdiagenetische Prozesse widerspiegelt. Wo in jahreszeitlich lamierten Seesedimenten sehr detaillierte und eindeutige Elementspektren erzielt wurden (siehe Abb.), erwies sich eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Elementspektren in den lamierten Abschnitten des Kolbenlotkerns 106KL als nicht durchführbar. Ursache hierfür ist zum einen die komplex aufgebaute Lamination, die Silt- und Tonreichen Lagen mit unterschiedlichen C<sub>org</sub>-Gehalten umfasst, wechsellagernd mit nahezu reinen Diatomeen-Lagen, die nicht zwangsläufig saisonal/jahreszeitlich bedingte Sedimentation widerspiegelt (Brodie & Kemp, 1994). Zum anderen erschweren die großen intra- bzw. interlaminaren Heterogenitäten eine eindeutige Interpretation der relativen Intensitäten der Spektren erheblich.

## High resolution EDXRF-scanning deciphering seasonal variation in laminated marine and varved lacustrine sediments

Dieter Rammlmair<sup>1</sup>, Lutz Reinhardt<sup>1</sup>, and Angelika Kleinmann<sup>2</sup>

<sup>1</sup> BGR, Stilleweg 2, D-30655 Hannover; <sup>2</sup> University of Hannover, Institute of Geobotany, Nienburger Strasse 17, D-30167 Hannover

### Introduction

Detailed chemical characterization of laminated and varved sediments, referring to single lamina has been performed with the Geoscanner. This energy dispersive x-ray fluorescence analytical method provides full spectra acquisition along a profile scanned at a spatial resolution of 50µm.

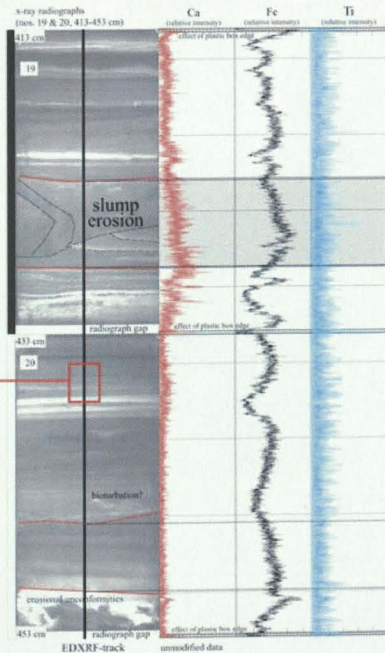
### Method

The beam is generated by a long-fine-focus Mo-tube, focused by a slit capillary of 50 µm height and 2000µm width. An EDXRF drift chamber detector (resolution 149eV at Mn Kα) registers the signal individually over 5 seconds for each step. The accumulated spectra (20000/m), will be evaluated in a batch mode semiquantitatively for relative concentrations of selected elements (Mg to U) and stored in a text file. The marine varve-like samples are 1 cm thick wet slices embedded in a 10cm by 20cm plastic box and covered with a thin PE foil to minimize evaporation, varved lacustrine samples are embedded in araldite. Both sample types show little influence of the sample preparation. Although the detection limit at 45kV, 30mA is governed by the short accumulation time, anomalies of trace elements significantly exceeding background values can be seen in certain lamina.

### Examples from marine and lacustrine sedimentary cores

#### Marine laminated organic-rich sediments:

an example from the oxygen minimum zone off Peru (SO-147, piston core 106KL)



Laminated intervals limited by erosional unconformities caused by a strong undercurrent are a common feature of Peruvian Late Quaternary sediments. The style of lamination comprises alternation of silt-rich and clay-rich lamina couplets of varying organic carbon contents irregularly inter-laminated with diatom ooze. They form by a combination of complex and variable processes not directly related to annual/seasonal changes (Brodie & Kemp 1994).

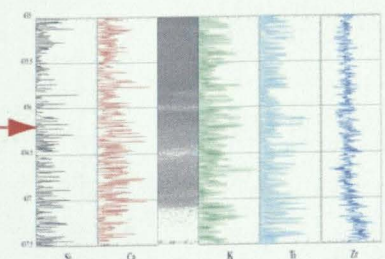
- temporal variation of terrigenous sediment supply (quantity, grain size)
- temporal variation of dissolution/reworking of diatoms - fall out of diatoms from exceptional bloom events
- lowered bottom water oxygenation suppresses benthic activity

The time content of the laminated interval (428-450 cm) is about 250 years (AMS 14C age model of Rein et al. in prep.), i.e., one cm represents 11,3 years on average.

Relative intensities of individual elements can be used as proxies for e.g.:

- carbonate content: Ca
- diatoms: Si
- clastic input: K, Ti, Zr
- clastic input/diagenesis: Fe

A straight forward relation of the measured relative intensities and lighter/darker laminae revealed by x-ray radiographs is not possible. So far it is doubtful, if small scale variations of relative intensities reflect annual or even seasonal sedimentation.



Standard measurement conditions: 45 kV, 30 mA, 50µm step size, 5 sec

### Advantages:

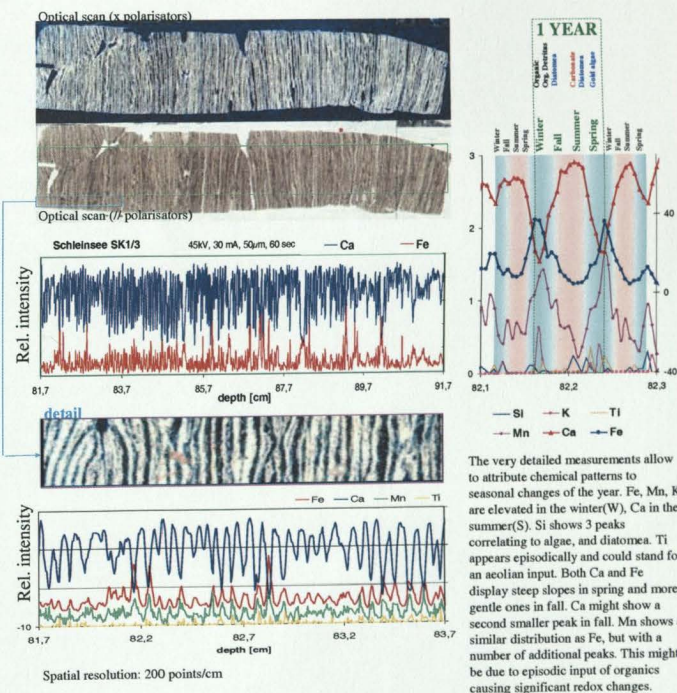
- minimum sample preparation
- fast non-destructive data acquisition
- high spatial resolution; focus <50 µm Ø
- variable step size and acquisition time
- all elements from Mg to U can be analyzed
- detection limits range from 0.x to 0.000x %

### Disadvantages:

- light elements cannot be detected (till Na)
- absorption by air of light elements (Mg, Al, Si)
- matrix correction is hindered due to changing matrix
- inhomogeneities and geometry of the sample
- quantification is not yet optimized
- crystallographic interference

### Geoscanner

#### Annually laminated sediments from the Lake Schleinsee in Germany



### Results

The data are plotted as element profiles showing a resolution in the sub-year range. The major elements, preferentially Ca and Fe are used as basic indicators for possible seasonal changes. The detected anomalies could stand for significant changes of the source material, aeolian transport, volcanic ashes, environment of deposition, fluid mixing, etc. Problems arising from this fast method are caused by the changing geometry of the induced zone, mass absorption, porosity and grain size. On the other hand shape and orientation of the lamina not really plane-parallel to the beam are resulting in a minima maxima attenuation, providing pseudo-mean values. Therefore element profile correlation to x-ray graphs and/or optical scans is vital for approval and further evaluation. Nevertheless, the provided data even not really quantitative are a powerful tool for deciphering chemical signals related to climatic changes.





# **Zusammensetzung und C-Isotopie von Kohlenwasserstoffgasen in oberflächennahen Sedimenten vor Peru**

**Diplomarbeit Ingo Bormann (RWTH-Aachen)**

Berichter: Prof. Dr. R. Littke (RWTH-Aachen)

Mitberichter: Dr. A. Lückge (BGR-Hannover)

## **Zusammenfassung**

In dieser Arbeit wurden Kohlenwasserstoffgase aus einem aktiven Auftriebsgebiet hinsichtlich ihrer Gaszusammensetzung und ihrer Isotopie untersucht um daraus Rückschlüsse auf ihre Genese zu ziehen. Die analysierten Gase stammen aus den rezenten Sedimenten vor der Küste Perus zwischen 9 und 11°S vom Schelf und dem oberen Kontinentalabhang. Die unter dem hier befindlichen Auftriebszentrum und einer ausgeprägten Sauerstoffminimumzone abgelagerten Sedimente sind durch erhöhten organischen Kohlenstoffgehalt gekennzeichnet. Ihr weiterer mikrobieller, anaerober Abbau führt über die Sulfatreduktion und anschließend zur Methanogenese durch CO<sub>2</sub>-Reduktion. Aus den dabei entstehenden Methanakkumulationen können sich unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen Gashydrate bilden. In deren fester Käfigstruktur, bestehend aus Wasser und Gas, sind ungeheure Gasmengen gespeichert. Ihre weite Verbreitung und der Gasinhalt machen Gashydrate zum Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses in Hinsicht auf eine zukünftige potentielle Energieresource.

Aus zwei oberflächennah gezogenen Sedimentbohrkernen vor Peru wurden Headspacegase und aus einem weiteren die sorbierte Gase gewonnen. Die Gase wurden gaschromatographisch aufgetrennt und mit einem angeschlossenen Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Unter den detektierten Kohlenwasserstoffgasen bildet Methan mit 83 bis 99 Volumen-% den Hauptanteil. Zusätzlich konnten Ethan, Ethan, Propan sowie in Spuren i- und n-Butan nachgewiesen werden. Der Anteil dieser teils ungesättigten und teils höheren Kohlenwasserstoffgase ist in den Oberflächenproben besonders hoch. Hier wiesen auch Isotopensignaturen auf Anzeichen einer mikrobiellen Oxidation hin. Die weitere massenspektrometrische Analyse ergab für das Methan sehr negative Isotopenwerte hauptsächlich zwischen -70 und -86‰  $\delta^{13}\text{C}$  (PDB-Standard). Es ist damit sicherlich mikrobieller Herkunft. Ein kleiner Teil der sorbierten Gase zeigt eine zusätzliche thermogene Methankomponente. Ethan und Ethen zeigen wesentlich schwerere Isotopenwerte zwischen -20 und -39‰ und stammen damit, wie die restlichen Gase, hauptsächlich aus thermogenen Quellen.





# Sediments in the Peruvian upwelling region: Organic matter composition and sulfate reduction rates

Jutta Niggemann, Jens Kallmeyer, Gabriele Klockgether, Carsten Schubert, Tim Ferdelman  
Max-Planck-Institute for Marine Microbiology, Bremen  
([jniggema@mpi-bremen.de](mailto:jniggema@mpi-bremen.de), [jkallmeyer@mpi-bremen.de](mailto:jkallmeyer@mpi-bremen.de))

## Introduction

The Peruvian upwelling region is characterized by high surface water productivity, a pronounced oxygen minimum zone (OMZ) in the water column, and the deposition of organic rich sediments. During RV SONNE cruise 147 in June 2000 several sediment cores underlying bottom waters with varying oxygen content were sampled. At that time the OMZ extended from 30 to 600 m water depth and covered a wide area of shelf and slope sediments.

In order to get information on the spatial distribution of organic matter (OM) composition and sulfate reduction rates (SRR) in sediments from the Peruvian upwelling region a total of 19 stations were chosen for analysis.

The main questions were:

- Is there a correlation between organic carbon concentration and sulfate reduction rate?
- What is the origin of the organic material? Is it mainly marine or are there terrestrial sources? Are there indications for a contribution of in situ bacterial biomass?
- Does the quality of the organic matter control the rates of sulfate reduction?

## Material and Methods

For this study we concentrated on the upper sediment layer, retrieved by multicorer sampling. The sampling sites are shown in figure 1. We assigned the 19 stations to six transects across the shelf-slope-area (figure 1 and table 1).

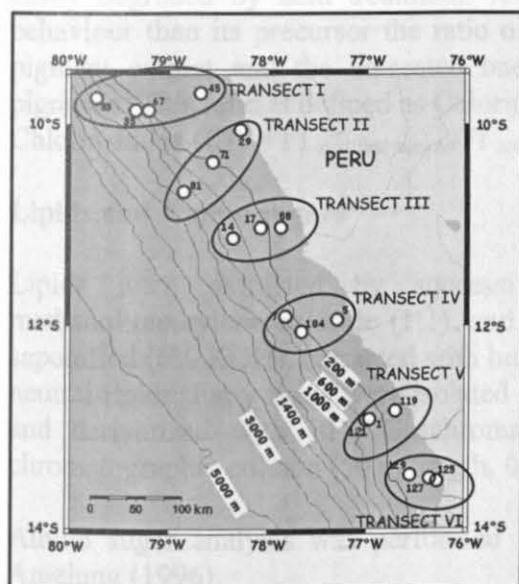


Table 1. List of transects investigated in this study

Transect	Stations and water depth			
	MC33	MC35	MC67	MC 45
Transect I	1389 m	598 m	270 m	153 m
Transect II	MC81	MC71	MC29	
	1278 m	239 m	102 m	
Transect III	MC14	MC17	MC88	
	654 m	252 m	127 m	
Transect IV	MC7	MC104	MC5	
	282 m	185 m	96 m	
Transect V	MC121	MC1	MC119	
	360 m	321 m	115 m	
Transect VI	MC129	MC127	MC125	
	123 m	86 m	50 m	

Figure 1. Location of the sampling sites

## Organic Geochemistry

The multicorer cores were sampled in one centimeter slices from 0 to 6 cm and in two centimeter intervals from 6 cm on to the end of the core. The sediment was filled in clean glass vials and frozen immediately after sampling. In the home lab at the Max-Planck-Institute in Bremen the samples were freeze-dried followed by gentle grinding in a mortar.

### Elemental and Isotope Analysis

Total carbon (TC) and total nitrogen (TN) concentrations were determined by combustion/gas chromatography (Carlo Erba NA-1500 CNS analyser). Total inorganic carbon (TIC) was measured on a CM 5012 CO<sub>2</sub> Coulometer (UIC) after acidification with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Total organic carbon (TOC) was calculated as the difference of TC and TIC. TN was assumed to be of organic origin (Schubert *et al.*, 2000) which remains to be verified for the whole set of samples. C/N was calculated as the molar ratio of TOC and TN.

For the determination of the carbon isotopic composition of total organic carbon, decarbonated samples were combusted in a Thermo Quest elemental analyzer NC2500 and the evolved CO<sub>2</sub> was passed to an Isoprime isotope-ratio mass spectrometer (Micromass, UK) in a continuous flow of helium. The results are reported in the  $\delta$  notation relative to VPDB:

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = [((^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}/(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}})-1]*1000.$$

### Chlorins and Chlorin-Index

For the determination of chlorins, degradation products of chlorophyll, sub-samples were extracted by threefold sonication and centrifugation in acetone. The samples were cooled with ice under low light conditions during extraction to prevent decomposition of the chlorins. Sediment extracts were measured fluorimetrically (Hitachi F-2000 fluorometer) immediately after extraction. Chlorophyll a (Sigma Aldrich) which was acidified with a few drops of hydrochloric acid was used as a standard.

In addition, the pigment extracts were acidified and measured again. Labile compounds are easily degraded by acid treatment. As the resulting molecule has different fluorescence behaviour than its precursor the ratio of the fluorescence intensities (FI) of the acid-treated pigment extract and the untreated one provides a measure for the degradability of the pigments. This ratio is defined as Chlorin-Index:

$$\text{Chlorin-Index (CI)} = \text{FI}_{\text{acidified sample}}/\text{FI}_{\text{original sample}}$$

### Lipids and Amino sugars

Lipids were extracted by successive sonication and centrifugation in methanol, methanol:methylene chloride (1:1), and methylene chloride, respectively. The extracts were saponified (6% KOH), extracted with hexane, and derivatized with BSTFA for the analysis of neutral lipids. Fatty acids were isolated from the acidified residue by extraction with hexane and derivatized with BF<sub>3</sub>. Gaschromatographic separation was performed with a HP5 chromatographic column (50 m length, 0.32 mm I.D., 0.17  $\mu\text{m}$  film thickness).

Amino sugar analysis was performed following the procedure established by Zhang and Amelung (1996).

## Sulfate Reduction Rate

Sediment was retrieved from Multicorer (MC) tubes by carefully inserting clear Polycarbonate tubes (26 mm diameter) into the sediment, followed by washing off the surrounding sediments. To avoid dragging down any bacterial mats they were cut out before the tube was pushed into the sediment. The lower end of the tube was closed with a rubber stopper, the top end left open. About 200 kBq (10  $\mu$ l) of carrier free  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  radiotracer was injected into the sediment in 1 cm intervals through small holes in the wall of the tube that are sealed with silicone cement. After incubation at or close to in-situ temperatures for about 24 hours, the sediment was extruded from the tube, sliced in 1 or 2 cm intervals and preserved in 20 ml of 20% (w/v) zinc acetate solution and frozen. All further analysis was carried out in our lab at the Max-Planck-Institute in Bremen.

The separation of the bacterially produced radiolabeled products of sulfate reduction was done according to the hot single step chromium reduction method of Fossing and Jørgensen (1989).

## Results and discussion

### Organic matter concentration

The investigated sediments comprise up to 23% of organic carbon. Highest TOC concentrations were found in sediments from the center of the oxygen minimum zone in 150 to 400 m water depth (figure 2). We found maximum TOC values on transect V at stations MC1 and MC121 in 321 and 360 m water depth respectively. Neira *et al.* (2001) and Arthur *et al.* (1998) reported similar high values for sediments from this region (12-13°S) in 280 to 310 m water depth.

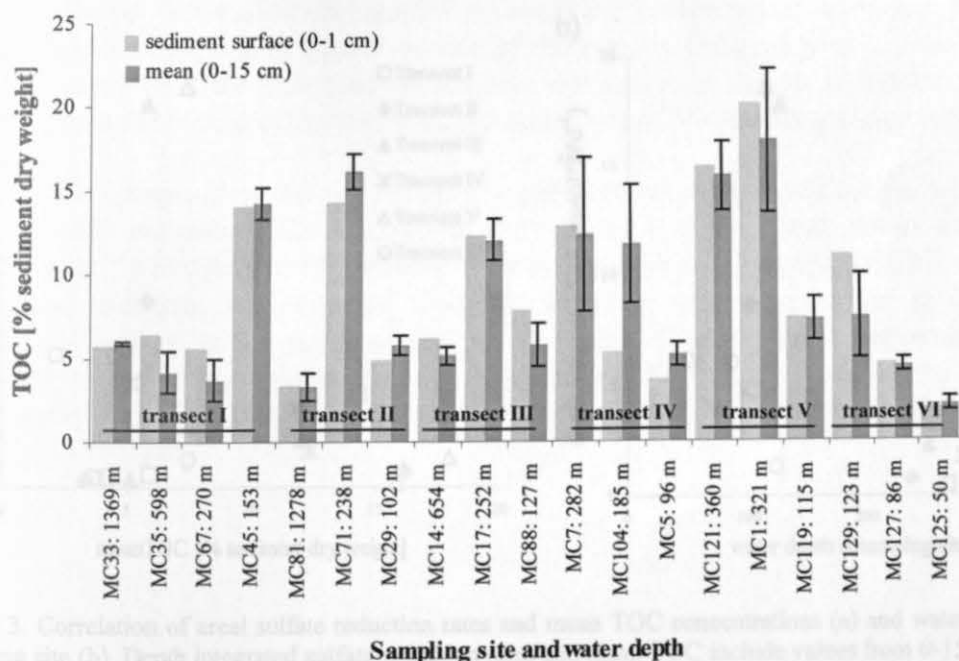


Figure 2. Distribution of TOC concentrations in the investigation area. Values for sediment surface and mean concentrations of the top 15 cm are shown (error bars represent standard deviation for each sediment).

Lowest TOC concentrations were measured in sediments from transect VI probably due to the very shallow sampling sites. The shelf sediments in water depths shallower than 100 m contain less than 5% of organic carbon. Exposure to oxygenated bottom waters and sediment reworking by organisms and currents might affect the organic carbon content.

Within the sediment cores we observed fairly constant TOC concentrations for the deep sampling sites. Most other sediments showed a slight overall decrease of organic carbon content with sediment depth reflecting the ongoing degradation of organic matter. At some sites (MC71, MC29, MC5, MC104) we found that the present surface TOC concentration is significantly lower than TOC values in deeper parts of the sediment. *Thioploca* abundances failed to explain the unusual depth trend and it is unlikely that the dissolution of diatom frustules changes the relative composition of the sediment that significantly. The proximity of the sites (MC71 and MC29 in the north, MC5 and MC104 in the south) suggests that in these regions the depositional conditions changed with time. This might be attributed to temporal variations caused by El Niño/La Nina events.

Sulfate reduction rates

With a porewater concentration of about 28 mM, sulfate is the most abundant electron acceptor in the investigated sediments. The importance of sulfate reduction as a terminal electron acceptor process in marine sediments has been established through measurements of sulfate reduction rates (King, 2001 and references therein).

The depth integrated SRR (0-15 cm) show no correlation with the organic carbon content of the sediments (figure 3 a). Highest areal sulfate reduction rates were measured in sediments from less than 200 m water depth. In all six transects maximum values occurred at the shallowest station. For each transect there is a clear trend of decreasing sulfate reduction rates with increasing water depth (figure 3 b).

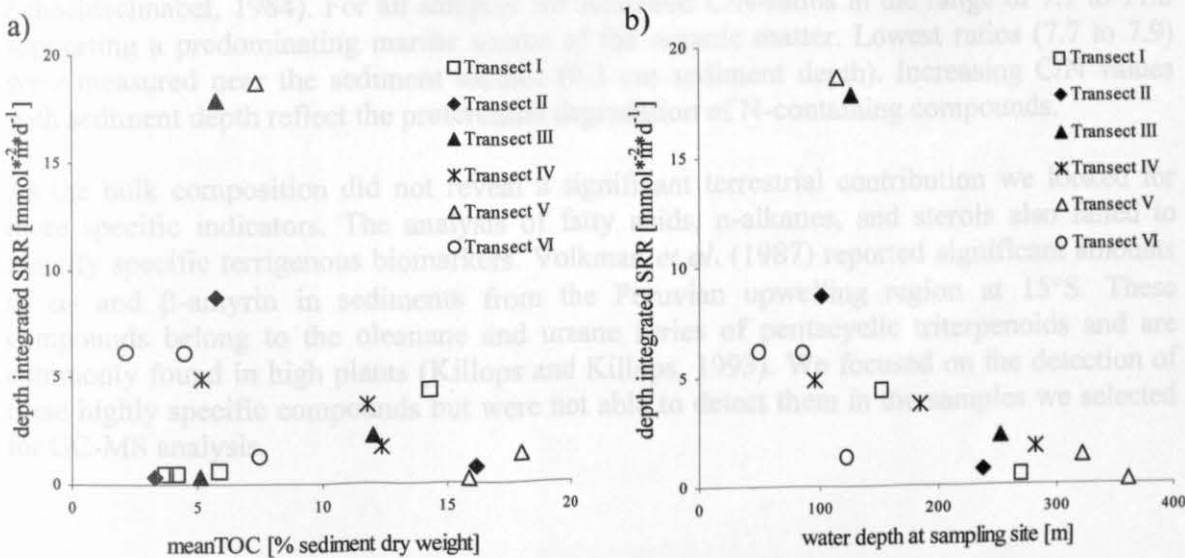


Figure 3. Correlation of areal sulfate reduction rates and mean TOC concentrations (a) and water depth of the sampling site (b). Depth integrated sulfate reduction rates and mean TOC include values from 0-15 cm sediment depth.



In all sediments highest SRR were measured in the top 5 cm. Porewater sulfate concentrations show only little variations with sediment depth and consequently do not limit sulfate reduction in the deeper part of the investigated cores. As TOC is present in sufficient concentrations in all sediment depths and thus is not limiting the extent of SRR, it appears that the availability of the organic material for bacterial metabolism determines sulfate reduction rates.

## Origin of OM

The bioavailability is in part determined by the origin of the OM. Marine OM is less refractory than terrestrial (Schubert and Stein, 1997). The degree of degradation e. g. the freshness of the OM depends on the time the material is exposed to degradation during the settling in the water column and at the sediment surface. A crucial point is the absence or presence of oxygen. While degradation rates for labile organic compounds do not differ significantly between oxic and anoxic conditions, the fraction of material that is resistant to bacterial degradation (refractory material) is smaller in the presence of oxygen (Lehmann *et al.*, 2002).

The carbon isotopic composition of the organic matter provides information on its origin. Whereas relatively heavy carbon isotope values (-19‰ to -21‰) are characteristic for marine organic matter, terrestrial organic matter shows values of -25‰ (Sackett, 1964). For the transects I, II, III, and VI we measured  $\delta^{13}\text{C}$  values in the range of -19.60‰ to -21.60‰ indicating a predominating marine source of the organic material.

Further evidence for a marine source of the organic matter is provided by the C/N-ratios of the samples. Low C/N values of 5-7 are characteristic for fresh marine organic matter (Redfield *et al.*, 1963), increasing up to 10 during degradation as protein rich material is used with preference. C/N ratios higher than 20 are indicative for terrestrial material (Scheffer and Schachtschnabel, 1984). For all samples we measured C/N-ratios in the range of 7.7 to 11.8 supporting a predominating marine source of the organic matter. Lowest ratios (7.7 to 7.9) were measured near the sediment surface (0-3 cm sediment depth). Increasing C/N values with sediment depth reflect the preferential degradation of N-containing compounds.

As the bulk composition did not reveal a significant terrestrial contribution we looked for more specific indicators. The analysis of fatty acids, n-alkanes, and sterols also failed to identify specific terrigenous biomarkers. Volkman *et al.* (1987) reported significant amounts of  $\alpha$ - and  $\beta$ -amyrin in sediments from the Peruvian upwelling region at 15°S. These compounds belong to the oleanane and ursane series of pentacyclic triterpenoids and are commonly found in high plants (Killops and Killops, 1993). We focused on the detection of these highly specific compounds but were not able to detect them in the samples we selected for GC-MS analysis.



Figure 4. Areal sulfate reduction rates versus Chloride Index. Depth integrated sulfate reduction rates include values from 0-13 cm sediment depth. The Chloride Index shown is the mean for 0-3 cm sediment depth.

## Freshness of OM

The input of marine organic material depends on the surface water productivity, the extent of degradation in the water column, and on the oceanographic conditions at the location where the sediment is deposited. On the Peruvian shelf, organic matter settling down the water column may be transported southward by the prevailing undercurrent. The amount of chlorins reaching the sediment surface indicates the input of phytoplankton detritus in the surface sediments.

In most sediment cores the highest chlorin concentrations were found in the top centimeters of the sediment, in many cores as distinct subsurface peak. Total chlorin concentrations at the top of the sediments range from 1.5 to 656  $\mu\text{g/g}$  dry sediment. Concentrations greater than 100  $\mu\text{g/g}$  were only found on transects IV and V. Compared to Schubert *et al.* (2000) who determined maximum chlorin concentrations of 29.9  $\mu\text{g/g}$  in sediments from the Bay of Concepción the values measured for the investigation area of Peru are very high. Levin *et al.* (2002) and Neira *et al.* (2001) analysed sediments along a transect off Callao (12°S). They determined the sum of chlorophyll a and phaeopigments as chloroplastic pigment equivalents which is comparable to the definition of chlorins in our study. For surface sediments they report values of 10.5 to 99.4  $\mu\text{g/g}$ .

We expected to find a correlation between sulfate reduction rates and chlorin concentrations at the sediment surface as these values represent the input of easily degradable phytoplankton detritus. As no such correlation could be verified we tried to assess the quality of the phytopigments. The Chlorin Index, providing a measure for the freshness of the phytoplankton detritus, can in part explain the distribution of sulfate reduction rates although there is no general trend of increasing SRR with decreasing CI (figure 4). In most sediment cores the CI increases with depth indicating ongoing degradation of the phytopigments and showing that this parameter is applicable for the assessment of the freshness of phytoplankton detritus.

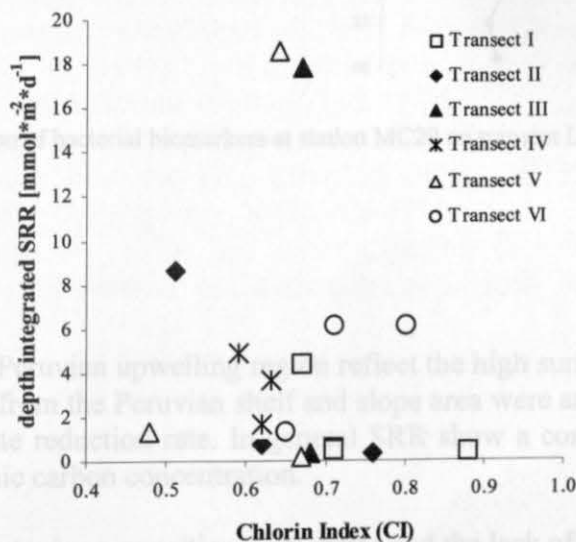


Figure 4. Areal sulfate reduction rates versus Chlorin-Index. Depth integrated sulfate reduction rates include values from 0-15 cm sediment depth. The Chlorin-Index shown is the mean for 0-5 cm sediment depth.

## Bacterial biomass

To assess the contribution of bacterial biomass to the total organic carbon pool we looked for bacterial specific biomarkers. The concentration of the fatty acids i-15:0 and a-15:0 were enhanced in the upper centimeters of the sediments. At the sediment surface the influence of the imported water signal is strongest and bacterial processes are favoured by freshly deposited organic material. Subsurface peaks might be attributed to enhanced bacterial activity in these sediment depths and therefore reflect the extend of in situ production of bacterial biomass.

For sediments from transect I we analysed the amino sugar composition. Amino sugars comprise an important part of the labile fraction of organic matter in marine sediments. Muramic acid derives exclusively from bacterial cell walls and may therefore provide a measure of bacterially-derived organic matter.

Figure 5 shows an example for the depth distribution of different bacterial biomarkers. In contrast to the lipid biomarker muramic acid concentrations do not peak at the sediment surface. Highest concentrations of muramic acid were found in 10-12 cm depth where concentrations of i-15:0 and a-15:0 are also enhanced.

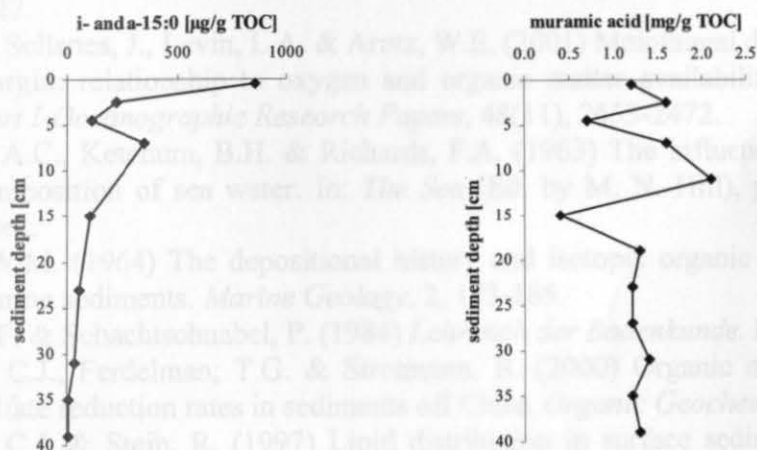


Figure 5. Depth distribution of bacterial biomarkers at station MC29 on transect I.

## Summary

The sediments in the Peruvian upwelling region reflect the high surface water productivity. A total of 19 sediments from the Peruvian shelf and slope area were analysed for organic matter composition and sulfate reduction rate. In general SRR show a correlation with water depth rather than with organic carbon concentration.

The organic carbon isotopic composition, C/N-ratios and the lack of terrigenous biomarkers in the lipid fraction indicate a predominating marine source of the organic material. Total chlorin concentrations reflecting the input of phytoplankton detritus were extremely high in sediments from 12°S indicating enhanced surface water productivity in this region. The Chlorin-Index a measure for the freshness of the phytodetritus could only partly explain the distribution of SRR. Further investigations will be carried out to better assess the contribution of bacterial biomass to the organic carbon pool in the sediments.



## References

- Arthur, M.A., Dean, W.E. & Laarkamp, K. (1998) Organic carbon accumulation and preservation in surface sediments on the Peru margin. *Chemical Geology*, **152**(3-4), 273-286.
- Fossing, H. & Jørgensen, B.B. (1989) Measurements of bacterial sulfate reduction in sediments: Evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biogeochemistry*, **8**, 205-222.
- Killops, S.D. & Killops, V.J. (1993) *An introduction to organic geochemistry*. Longman Scientific & Technical, Essex, England.
- King, G.M. (2001) Radiotracer Assays ( $^{35}\text{S}$ ) of Sulfate Reduction Rates in Marine and Freshwater Sediments. *Methods in Microbiology*, **30**, 489-500.
- Lehmann, M.F., Bernasconi, S.M., Barbieri, A. & McKenzie, J.A. (2002) Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(20), 3573-3584.
- Levin, L., Gutierrez, D., Rathburn, A., Neira, C., Sellanes, J., Munoz, P., Gallardo, V. & Salamanca, M. (2002) Benthic processes on the Peru margin: a transect across the oxygen minimum zone during the 1997-98 El Nino. *Progress in Oceanography*, **53**(1), 1-27.
- Neira, C., Sellanes, J., Levin, L.A. & Arntz, W.E. (2001) Meiofaunal distributions on the Peru margin: relationship to oxygen and organic matter availability. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, **48**(11), 2453-2472.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H. & Richards, F.A. (1963) The influence of organisms on the composition of sea water. In: *The Sea* (Ed. by M. N. Hill), pp. 26-77. Wiley, New York.
- Sackett, W.M. (1964) The depositional history and isotopic organic carbon composition of marine sediments. *Marine Geology*, **2**, 173-185.
- Scheffer, F. & Schachtschnabel, P. (1984) *Lehrbuch der Bodenkunde*. Enke Verlag, Stuttgart.
- Schubert, C.J., Ferdeman, T.G. & Strotmann, B. (2000) Organic matter composition and sulfate reduction rates in sediments off Chile. *Organic Geochemistry*, **31**, 351-361.
- Schubert, C.J. & Stein, R. (1997) Lipid distribution in surface sediments from the eastern central Arctic Ocean. *Marine Geology*, **138**, 11-25.
- Volkman, J.K., Farrington, J.W. & Gagosian, R.B. (1987) Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpene alcohols. *Organic Geochemistry*, **11**(6), 463-477.
- Zhang, X. & Amelung, W. (1996) Gas chromatographic determination of muramic acid, glucosamine, mannosamine, and galactosamine in soils. *Soil Biol. Biochem.*, **28**(9), 1201-1206.



# Abundance of Nitrate-storing Sulfur Bacteria (*Thioploca* spp., *Beggiatoa* spp.) along the Coast of Peru and Microsensor Profiling

Elze B.A. Wieringa & Daniela Riechmann

Dept. Biogeochemistry, Max-Planck-Institute for marine Microbiology, Bremen, Germany

## INTRODUCTION

The aim of this study was a quantitative analysis of the population and species distribution of nitrate-storing sulfur bacteria in shelf sediments of the upwelling region along the Peruvian coast. During a cruise aboard R/V SONNE (SO 147) from 04. - 30. June 2000. The continental shelf sediments in the highly productive upwelling region off the coast of Peru are characterized by the presence of *Thioploca* bacterial mats. These large filamentous bacteria live under the oxygen minimum zone. A common mucous sheath can harbor up to 100 multicellular filaments. Up to now no axenic isolates are obtained. The different species are mainly defined by their morphotype, i.e. cell width. The described marine *Thioploca* species are: *Thioploca araucae*, with a cell diameter of 30-43  $\mu\text{m}$  and *Thioploca chileae* (12-20  $\mu\text{m}$  cell diameter), and a not yet validly described cell species '*Thioploca marina*' (3-6  $\mu\text{m}$  cell diameter) (Jørgensen and Gallardo, 1999). Sediment samples were taken by multicorer sampling between 9° and 14° south. Stations along OFOS transects were chosen between 86 m and 360 m water depth according to the visual presence of the filamentous, mat-forming sulfur bacteria. In the upper layers of the sediment cores the habitat was described by microsensor profiling.

## MATERIAL and METHODS

### Biomass

To measure the biomass of the filamentous *Thioploca* spp. and *Beggiatoa* spp. subcores were obtained from the multiple corer (MC) with plexiglas tubes (3.6 cm inner diameter, 30 cm length). The cores were stored at 4°C for up to three days. The sediment in each core was extruded from the tube and placed on a slightly tilted surface. The silt between the sheaths (bundles of *Thioploca*-trichomes) was then washed away carefully with seawater from a squirt bottle, starting at the top of the core. After one centimeter of the sediment had been washed away, the number of exposed sheaths was counted using a stereolupe. At each depth 5 to 8 randomly chosen sheaths were cut off and inspected with a microscope. The number of sheaths per square centimeter multiplied by the average number of trichomes per sheath, the average diameter of trichomes (which is species dependent) and the average sheath length in the one centimeter interval gave the biovolume of trichomes per sediment volume at a given depth (Schulz *et al.*, 1996; Schulz *et al.*, 2000). The average sheath length was calculated by a

given factor depending on the orientation of the sheaths per sediment depth (Schulz *et al.*, 1996). The biomass of trichomes was calculated from the biovolume by assuming that the *Thioploca* trichomes have a density of  $1 \text{ g cm}^{-3}$ . The selected sheaths were prepared in 35% NaCl and 100% methanol for further investigations of intracellular nitrate and sulfur concentrations.

#### Microsensor measurements

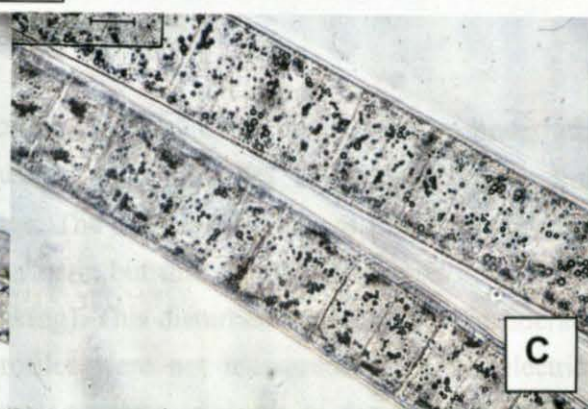
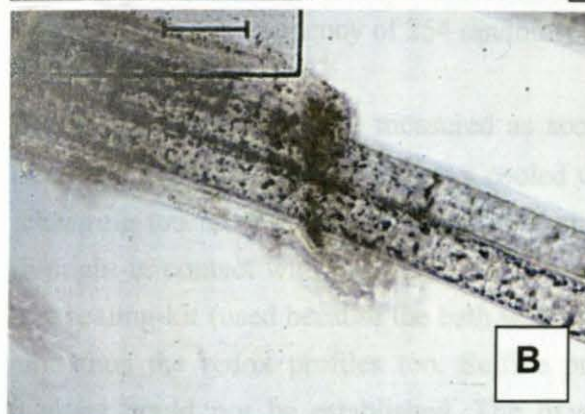
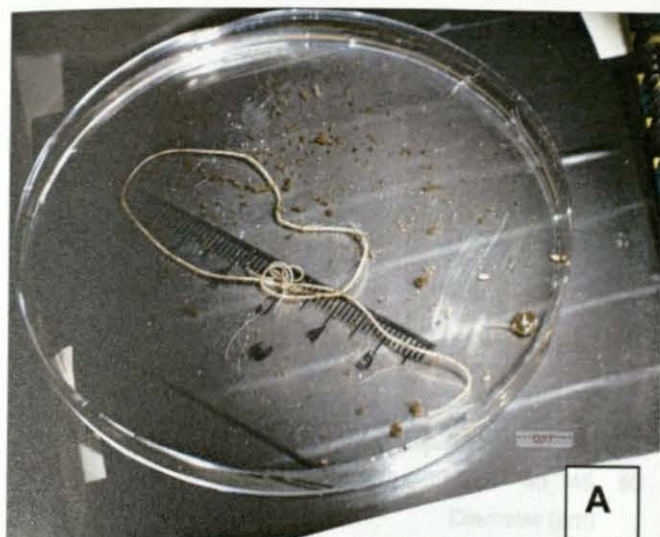
Vertical profiles of oxygen, pH and redox signals were measured in the upper 3 cm of the sampled cores (Revsbech, 1989; Kühl *et al.*, 1998). Cores were incubated in 8°C seawater under a  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (95:5) atmosphere to simulate *in situ* oxygen concentrations. Bottom water oxygen concentration was measured using Winkler titration (Grasshoff *et al.*, 1983). Mild magnetic stirring of the water layer above the sediment was used to reduce diffusive boundary layer disturbance. Glass electrodes (with tip diameters of 5 - 10  $\mu\text{m}$ ) were mounted on a motor driven micromanipulator. Profiles were recorded in 100 to 200  $\mu\text{m}$  vertical steps, with 2 sec-15 sec intermittent stabilization time. Electrode outputs were recorded with a computer (program Insight by Roland Thar).

#### RESULTS and DISCUSSION

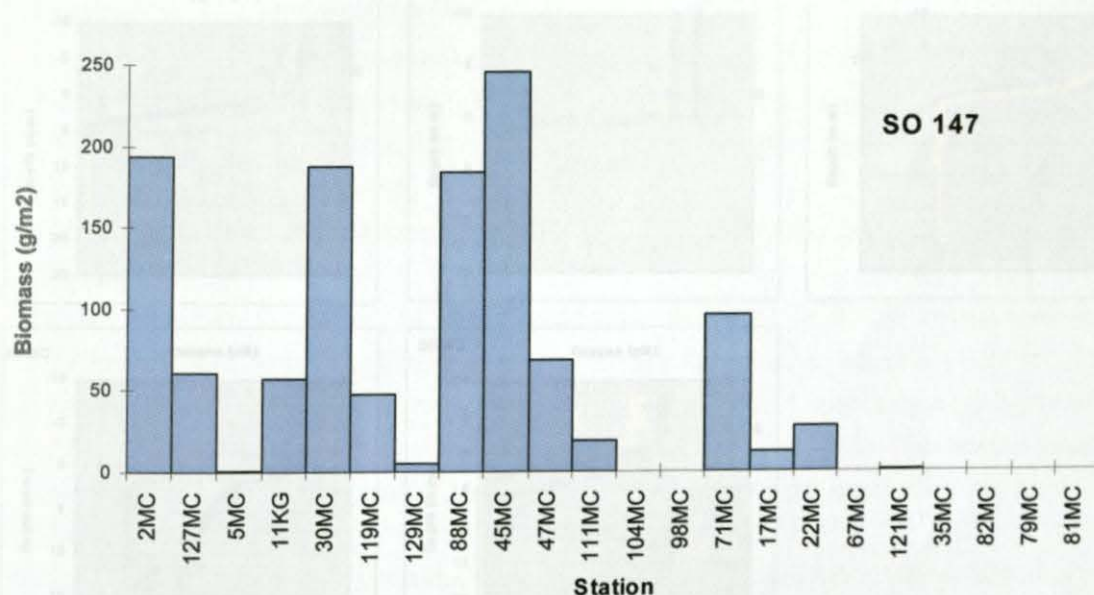
A maximum length of *Thioploca*-sheaths up to 28 cm could be measured. At 15 stations members of the genus *Thioploca* and *Beggiatoa* were present (Fig. 2). Station MC45 showed the highest biomass of filamentous bacteria with  $240 \text{ g/m}^2$  at 153 m water depth (Fig. 2).

Different species of *Thioploca* were found on the Peruvian shelf (Fig. 3) The larger species with a filament diameter between 50 and 80  $\mu\text{m}$  (Fig. 1) remains to be proven as a new species by additional 16S rDNA sequencing. DNA was amplified by PCR, but DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis) was not successfully applied in purifying the *Thioploca* DNA for subsequent sequencing.

HPLC measurements detected intravacuolated nitrate concentrations of up to  $\leq 800 \text{ mM}$  with an average concentration of 193,5 mM. This way the bacteria are able to accumulate nitrate 1000-fold higher than the natural values in the water column.

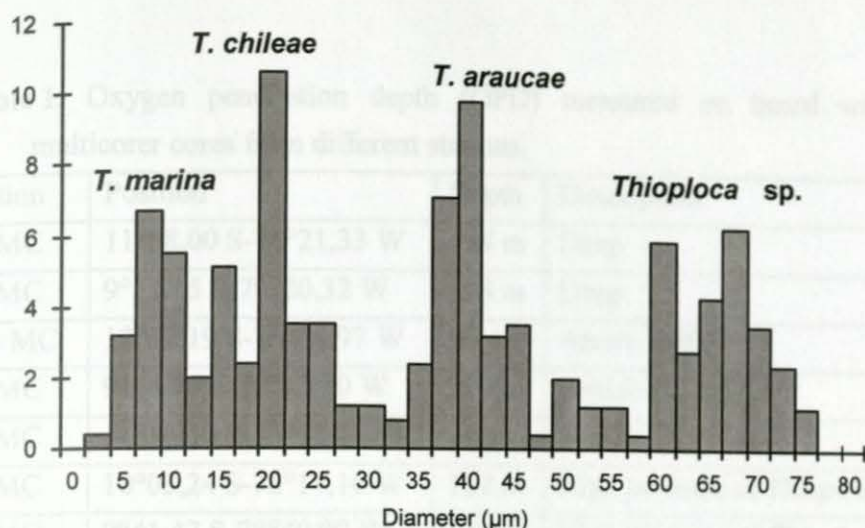


**Fig. 1: A:** A *Thioploca* sheath found at Station 1 in a petri dish (photo by Dieter Steinmann BGR, Hannover). **B & C:** Microscopic photographs of the multicellular filaments (trichomes) of *Thioploca* spp. (**B** scale bar = 100  $\mu\text{m}$ , **C** scale bar = 25  $\mu\text{m}$ ). In photo **B** filaments are surrounded by the mucoid sheath, in photo **C** the intracellular sulfur globules can be seen.



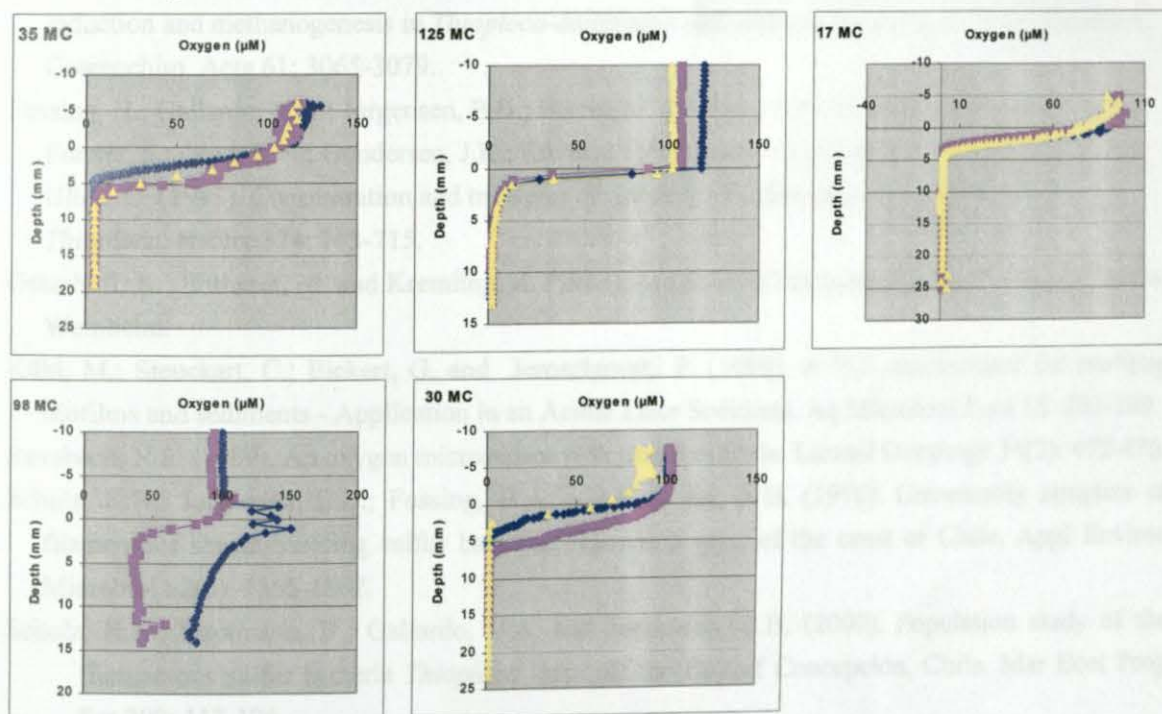
**Fig. 2:** Biomass of filamentous sulfur bacteria at the different sampling sites along the coast of Peru.





**Fig. 3:** Diameter frequency of 254 randomly chosen filaments

Microsensor profiles were measured as soon as possible, but at the latest two hours after recovery. Cores were incubated in a cooled water bath (1.5 m<sup>3</sup>; 8°C), to prevent profiles from changing too much due to temperature change. The overlaying water of the cores had to be brought in contact with the water in the water bath, but this turned acidic upon contact with the sealing-kit (used because the bath was leaking). This disturbed the pH signal considerably and thus the redox profiles too. Sulfide profiles were not measured, while the electrical contact could not be established. The oxygen penetration depth in the 'fluffy' sediment overgrown with a feltish *Beggiatoa* mat appears to be much deeper as in the other sediment types (Table 1; Fig. 4). A disturbing of the sediment during multicorer sampling could be the cause of this phenomenon.



**Fig 4** Examples of some oxygen profiles measured in the laboratory aboard R/V SONNE.

**Table 1.** Oxygen penetration depth (OPD) measured on board with microsensors in multicorer cores from different stations.

Station	Position	Depth	Description	OPD (*)
14 MC	11°08,00 S-78°21,33 W	654 m	Deep	6 mm (2)
35 MC	9°51,15 S-79°20,32 W	598 m	Deep	5-9 mm (4)
125 MC	13°32,19 S-76°16,97 W	50 m	Above OMZ	7 mm (3)
47 MC	9°44,36 S-78°45,10 W	155 m	Feltish <i>Beggiatoa</i>	>15 mm (3)
98 MC	11°16,50 S-77°58,40 W	218 m	Feltish <i>Beggiatoa</i>	>15 mm (2)
30 MC	10°03,24 S-78°17,10 W	102 m	High biomass of <i>Thioploca</i> spp.	7 mm (3)
45 MC	9°41,47 S-78°40,99 W	153 m	High biomass of <i>Thioploca</i> spp	4-5 mm(3)
88 MC	11°01,56 S-77°52,35 W	127 m	High biomass of <i>Thioploca</i> spp	6-9 mm (3)
17 MC	11°01,63 S-78°04,72 W	252 m	Less biomass of <i>Thioploca</i> spp	5-6 mm (3)
71 MC	10°22,42 S-78°33,51 W	239 m	Less biomass of <i>Thioploca</i> spp	5 mm (1)
111 MC	12°00,55 S-77°40,70 W	179 m	Less biomass of <i>Thioploca</i> spp	2-4 mm (4)
129 MC	13°28,05 S-76°33,13 W	123 m	Less biomass of <i>Thioploca</i> spp	5 mm (3)

\* number of profiles measured

## REFERENCES

- Braman, R.S. and Hendrix, S.A. (1989). Nanogram nitrite and nitrate determination in environmental and biological materials by vanadium (III) reduction with chemiluminescence detection. *Anal Chem.* 61: 2715-2718.
- Ferdelmann, T.G.; Lee, C.; Pantoja, S.; Harder, J.; Bebout, B.B. and Fossing, H. (1997). Sulfate reduction and methanogenesis in *Thioploca*-dominated sediment off the coast of Chile. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 3065-3079.
- Fossing, H.; Gallardo, V.A.; Jørgensen, B.B.; Hüttel, M.; Nielsen, L.P.; Schulz, H.; Canfield, D.E.; Forster, S.; Glud, R.N.; Gundersen, J.K.; Küver, J.; Ramsing, N.B.; Teske, A.; Thamdrup, B. and Ulloa, O. (1995). Concentration and transport of nitrate by matforming sulphur bacterium *Thioploca*. *Nature* 374: 713-715.
- Grasshoff, K.; Ehrhardt, M. and Kremling, K. (1983). *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Weinheim.
- Kühl, M.; Steuckart, C.; Eickert, G. and Jeroschewski P. (1998). A H<sub>2</sub>S microsensor for profiling biofilms and sediments - Application in an Acidic Lake Sediment. *Aq Microbiol Ecol* 15: 201-209.
- Revsbech, N.P. (1989). An oxygen microsensor with guard cathode. *Limnol Oceanogr* 34(2): 472-476.
- Schulz, H.N.; Jørgensen, B.B.; Fossing, H.A. and Ramsing, N.B. (1996). Community structure of filamentous sheath-building sulfur bacteria, *Thioploca* spp., of the coast of Chile. *Appl Environ Microbiol* 62(6): 1855-1862.
- Schulz, H.N.; Strotmann, B.; Gallardo, V.A. and Jørgensen, B.B. (2000). Population study of the filamentous sulfur bacteria *Thioploca* spp. off the Bay of Concepción, Chile. *Mar Ecol Prog Ser* 200: 117-126.